

Da questa relazione, dividendo per lo spessore  $H$ , si ottiene

$$d\sigma_r + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} dr = -\frac{2f\rho}{H} dr \quad (13')$$

cioè

$$\frac{d\sigma_r}{dr} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} = -2 \frac{f\rho}{H} \quad (13'')$$

Per ragioni d'isotropia, nelle direzioni ortogonali a quella di azione della pressione applicata, si può ammettere che, in un qualsiasi piano orizzontale, sia  $\sigma_r = \sigma_\theta$ . Con questa assunzione, la (13'') si può semplificare, e scrivere

$$\frac{d\sigma_r}{dr} = -\frac{2f\rho}{H} \quad (14)$$

nella quale:

$\sigma_r$  è la sollecitazione principale agente in senso radiale o tangenziale,

$\rho$  è la pressione agente in senso assiale, il cui valore dipende dal punto considerato, cioè dalla posizione del piccolo elemento di volume lungo il raggio.

Può essere opportuna, a questo punto, una breve digressione sull'apparente incongruenza fra le dimensioni del concio cosiddetto elementare, due delle quali,  $dr$  e  $d\theta$ , sono infinitesime, mentre una, l'altezza  $H$ , è finita. La geometria considerata, inoltre, sembra essere in contrasto, almeno a prima vista, con la trattazione sviluppata in [35] e [36], dove è stata espressamente considerata la variazione di pressione, in senso assiale, fra due piani orizzontali situati a distanza piccola,  $dh$ . In realtà, per un qualsiasi piano orizzontale all'interno della massa di polvere in addensamento, a distanza sufficientemente elevata dalle facce dei punzoni, la distribuzione delle pressioni assiali può essere approssimata da un andamento costante. La distribuzione di pressioni sulle facce a contatto dei punzoni, invece, è univocamente determinata dall'attrito sulle facce stesse. Le leggi di variazione in senso radiale hanno andamenti dipendenti da diversi fattori, fra i quali certamente importante è la distanza dalle facce di estremità. Nel caso di spessori assiali elevati, chiaramente, l'assunzione di una pressione radiale costante è inaccettabile, e dovrebbe essere sostituita, più correttamente, da una funzione integrale. Per altezze relativamente piccole, invece, la variazione delle pressioni radiali lungo l'altezza può essere considerata trascurabile. Pertanto, la condizione di equilibrio espressa dalla (14) si può ritenere lecita per  $H$  sufficientemente piccola.

Fra la pressione radiale e quella assiale (di valore univocamente determinato) sussiste il rapporto di proporzionalità [31, 33, 34, 37]:

$$p_r = \mu p_a \quad (\text{con } \mu = \mu(p_a) < 1 \text{ e } \mu = \mu(p_a)).$$

Pertanto, ricordando anche l'uguaglianza tra le tensioni e le pressioni locali, e indicando con  $p$ , per semplicità, la pressione assiale, la formula (14) può essere modificata come segue:

$$\mu \frac{dp}{dr} = -2 \frac{f\rho}{H} \quad (15)$$

cioè anche

$$\frac{dp}{dr} = -2 \frac{f\rho}{\mu H} \quad (15')$$

L'integrale indefinito della relazione (15') è

$$\ln p = -2 \frac{f}{\mu H} r \quad (16)$$

cioè

$$p = p_0 \exp\left(-2 \frac{f}{\mu H} r\right) \quad (17)$$

in cui

$p$  è la pressione assiale che agisce sulla polvere a distanza  $r$  dal centro della figura,

$p_0$  è la pressione assiale che agisce al centro dell'area di pressatura, cioè per  $r = 0$ .

Se ora s'introducono due parametri adimensionali, uno dei quali di natura fisica,  $M_1 = 2f/\mu$ , e uno di natura geometrica,  $M_2 = r/H$ , la relazione (17) può essere scritta nella forma

$$p = p_0 \exp(-M_1 M_2) \quad (18)$$

Le equazioni (17) e (18) indicano che la pressione assiale sulla faccia della polvere in addensamento decresce lungo il raggio, con legge logaritmica. Il valore massimo è presente al centro, mentre il valore minimo si raggiunge sulla circonferenza. Il gradiente della pressione, in senso radiale, dipende da:

1. coefficiente di attrito tra le facce del punzone e la polvere di addensamento,
2. rapporto tra la pressione radiale e quella assiale,
3. geometria del pezzo.

Si deve anche osservare che il parametro adimensionale  $M_1$  è formalmente l'inverso del parametro adimensionale  $K_1$ , che è stato trovato nella valutazione analitica dell'effetto dell'attrito tra la miscela di polvere sottoposta ad addensamento e le pareti laterali. Tuttavia, dobbiamo considerare che la lubrificazione e le condizioni e le possibilità di movimento delle particelle di polvere, nei due casi, sono sostanzialmente diverse.

Il parametro geometrico,  $M_2$ , risulta invece essere un rapporto tra due lunghezze. Anche  $M_2$  risulta essere l'inverso del parametro  $K_2$ , trovato precedentemente. Mediante applicazione della relazione (17) è stato costruito il grafico di Figura 16. Le due grandezze  $f$  e  $\mu$  variano, con leggi diverse, in funzione della pressione di pressatura; la variazione più forte riguarda il coefficiente d'attrito che, per polveri lubrificate in massa, può diminuire da 0,2 a 0,05 al crescere di  $p$ , mentre, nello stesso campo,  $\mu$  aumenta da circa 0,5 a quasi 0,7 [31, 33, 34].

A titolo di esempio, nel caso di un dischetto di 32 mm di diametro e 2 mm di altezza, il rapporto  $r/H$  è uguale a 8,0. Se s'ipotizza un valore medio del rapporto  $f/\mu$ , secondo il grafico di figura 16 la pressione assiale agente nella zona più esterna è uguale al 20% di quella agente al centro, per scendere al 2% se  $r/H$  diventa uguale a 20.

Per individuare i limiti e le imprecisioni derivanti dalle

assunzioni fatte sarebbe necessaria una sperimentazione specifica, su dischetti di spessori progressivamente più sottili e in condizioni diverse di lubrificazione delle facce dei punzoni. Inoltre, per tener conto delle variazioni eventuali del coefficiente d'attrito, le verifiche sperimentali dovrebbero essere ripetute a pressioni diverse. Indipendentemente dall'eventuale indagine sperimentale, è nota la difficoltà di rispettare tolleranze ristrette di planarità sulle facce di dischi sottili, i quali presentano sistematicamente dei rigonfiamenti al centro (in genere dell'ordine di pochi centesimi di millimetro). I rigonfiamenti sono la replica di diversi cedimenti elastici locali dei punzoni, conseguenza di diversità fra stati tensionali locali.

## DISTRIBUZIONE DELLA PRESSIONE ASSIALE NEL CASO DI FORME CIRCOLARI PIENE

Se si indica con  $F$  la forza esercitata dal punzone superiore a fine pressatura, la pressione media,  $p_m$ , che agisce in senso assiale su un dischetto di raggio  $a$ , è data da

$$p_m = \frac{F}{\pi a^2} \quad (19)$$

Se si considera che la pressione assiale varia al variare del raggio, deve essere anche

$$F = \int_0^a p 2\pi r dr \quad (20)$$

e, quindi, deve sussistere l'eguaglianza

$$p_m \pi a^2 = 2\pi \int_0^a p r dr \quad (21)$$

Se s'insertisce nella (21) l'espressione della pressione locale  $p$  data dalla (18) e si divide per  $\pi$  si ottiene

$$p_m a^2 = 2p_0 \int_0^a r \exp(-M_1 M_2) dr \quad (22)$$

cioè anche, ricordando la definizione di  $M_2$ ,

$$p_m = \frac{2p_0}{a^2} \int_0^a r \exp\left(-\frac{M_1}{H}\right) r dr \quad (22')$$

Per semplicità formale, poniamo

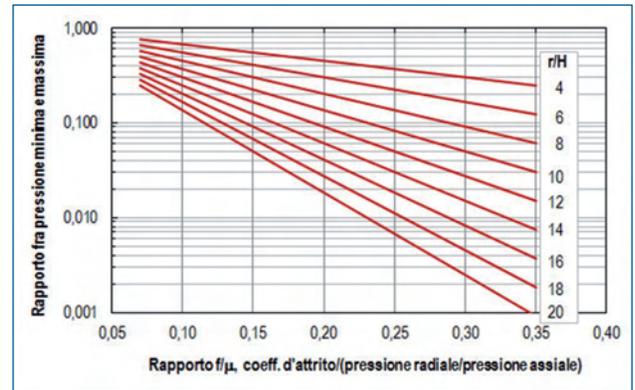
$$b = \frac{M_1}{H} \quad (23)$$

Si ha allora, dalla (22'),

$$p_m = \frac{2p_0}{a^2} \int_0^a r \exp(-br) dr \quad (24)$$

e anche

$$\frac{p_m a^2}{2p_0} = \int_0^a r \exp(-br) dr \quad (25)$$



**Fig. 16 - Rapporti fra pressione assiale minima (sul raggio esterno) e pressione assiale massima (al centro del dischetto) secondo l'equazione (17)**

*Fig. 16 - Ratios between minimum axial pressure (on the outside radius) and maximum axial pressure (at the center of the small disk), according to equation (17)*

L'integrale al secondo termine della (25) si risolve come segue

$$\int_0^a r \exp(-br) dr = \left[ \frac{\exp(-br)}{b^2} (br + 1) \right]_0^a \quad (26)$$

cioè

$$\begin{aligned} \int_0^a r \exp(-br) dr &= \frac{1}{b^2} \left[ -(br + 1) \exp(-br) \right]_0^a = \\ &= \frac{1}{b^2} \left[ 1 - (ba + 1) \exp(-ba) \right] \end{aligned} \quad (26')$$

Se s'insertisce nella (26') la soluzione dell'integrale, si ottiene

$$p_0 = p_m \frac{a^2 b^2}{2 \left[ 1 - (ba + 1) \exp(-ba) \right]} \quad (27)$$

cioè, essendo  $bH = M_1$ , e indicando con  $M_{2max}$  il valore corrispondente al raggio del disco,

$$p_0 = \frac{p_m M_1^2 M_{2max}^2}{2 \left[ 1 - (M_1 M_{2max} + 1) \exp(-M_1 M_{2max}) \right]} \quad (27')$$

Questa formula stabilisce la relazione fra la pressione media e la pressione massima, agente al centro del disco. In modo analogo alle indicazioni fornite dalla formula (19), a parità di pressione media il valore massimo dipende dalla geometria e dal coefficiente d'attrito. Può essere interessante cercare di vedere graficamente come varia la pressione massima al centro del disco in funzione dei valori di  $M_1$  e  $M_2$ . Gli andamenti sono diagrammati in figura 17. Come si può osservare, la pressione massima calcolata al centro del dischetto aumenta fortemente al diminuire del rapporto fra spessore e raggio. L'influenza del rapporto  $M_1$  ( $M_1 = 2f/\mu$ ) è rilevante: a parità di  $M_{2max}$  ( $M_{2max} = a/H$ , essendo  $a$  il raggio esterno del disco "sottile"), il valore

della pressione massima al centro potrebbe teoricamente crescere fino a diventare 4 o 5 volte maggiore della pressione media. Si deve inoltre osservare che sono stati presi in considerazione valori di  $M_1 < 0,4$ , ricordando che il coefficiente d'attrito diminuisce all'aumentare della pressione esercitata sulla polvere lubrificata. Ovviamente, le curve di figura 17 non possono trovare riscontro integrale nella realtà, poiché si deve supporre che le zone più fortemente caricate dei punzoni, deformandosi elasticamente – date le caratteristiche di rigidità non infinita degli acciai per punzoni – tendano a coinvolgere quelle adiacenti, meno sollecitate, con una certa tendenza alla riduzione delle differenze fra sollecitazioni locali. Le deformazioni di tipo lenticolare che si registrano su piastre o dischi sottili – cui si è fatto già riferimento – si possono considerare una conferma indiretta di questa ipotesi. Per un determinato raggio  $r^*$  ( $0 < r^* < a$ ), la pressione assiale deve avere un valore coincidente con quello medio individuato dalla (22). In base alle (19), (21) e (22), per  $r = r^*$  deve essere

$$p_{r^*} = p_0 \exp\left(-M_1 \frac{r^*}{H}\right) = p_m \quad (28)$$

Se s'inserisce nella (28) l'espressione di  $p_0$  data dalla (27'), si ricava

$$\frac{p_m M_1^2 M_{2\max}^2 \exp\left(-M_1 \frac{r^*}{H}\right)}{2\left[1 - (M_1 M_{2\max} + 1)\exp(-M_1 M_{2\max})\right]} = p_m \quad (29)$$

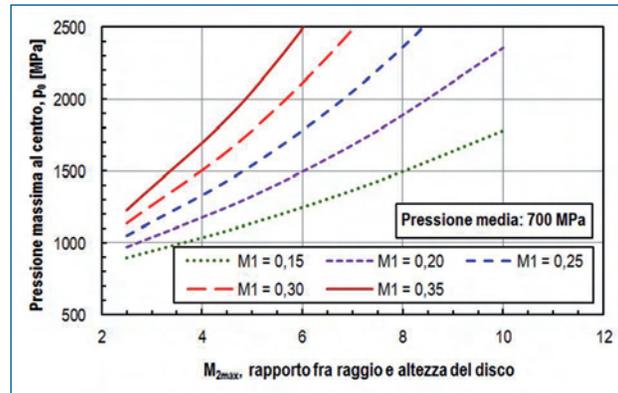
dalla quale, eliminando l'esponenziale e il fattore comune  $p_m$ , si ottiene

$$\frac{r^*}{H} = \frac{1}{M_1} \ln \frac{M_1^2 M_{2\max}^2}{2\left[1 - (M_1 M_{2\max} + 1)\exp(-M_1 M_{2\max})\right]} \quad (30)$$

La legge di variazione della posizione di  $r^*$  al variare delle grandezze significative è riportata nella Figura 18.

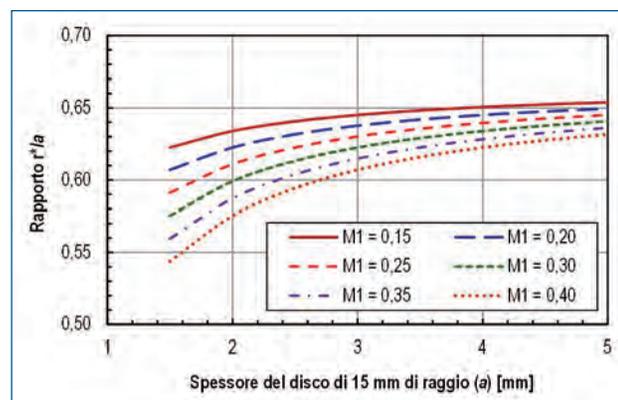
Come si può notare, il raggio  $r^*$  tende ad avvicinarsi al centro del disco al crescere del coefficiente d'attrito e al diminuire dello spessore. Il campo di variazione, comunque, è relativamente modesto: da 0,54 a 0,66.

Come già osservato, il profilo deformato che si rileva sulle facce dei dischi sottili pressati è una "replica" della deformazione – a fine pressatura – della faccia piana del punzone corrispondente. Solo a titolo di esempio, una bombatura di 0,05 mm rilevata su un pezzo su cui ha agito un punzone lungo 100 mm, corrisponde a un differenziale di sollecitazione assiale dell'ordine di 100 MPa. Questa considerazione autorizza a supporre che, per effetto dei diversi cedimenti elastici locali dei punzoni, il raggio effettivo della zona di pressato in cui la pressione locale è maggiore di quella media, sia sensibilmente maggiore di  $r^*$ . In prima approssimazione, in mancanza di altre indicazioni, immaginiamo di dividere in due aree equivalenti la corona circolare definita dai raggi  $r^*$  e  $a$  e di supporre che la zona



**Fig. 17 - Variazione della pressione massima al centro di un disco sottile in funzione del rapporto fra raggio e altezza.**

*Fig. 17 - Variation of the maximum pressure, at the centre of a thin disk, as a function of the ratio between radius and height*



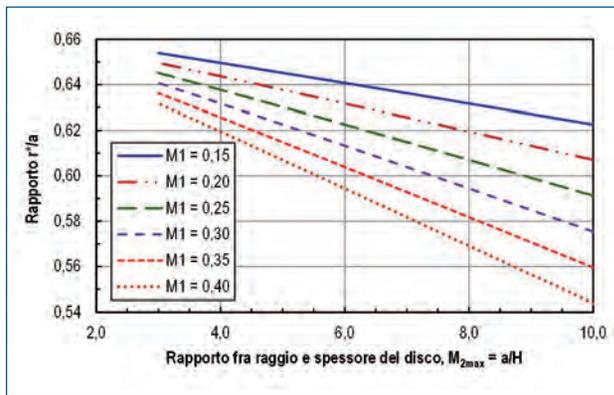
**Fig. 18 - Posizione del raggio  $r^*$  ( $r^* = r/a$ ), in cui la pressione assiale è uguale a quella media, in funzione dello spessore del disco "sottile" di raggio  $a$  uguale a 15 mm**

*Fig. 18 - Position of the radius  $r^*$  ( $r^* = r/a$ ), where the axial pressure equals the average one, as a function of the thickness of "thin" disk, with radius  $a = 15$  mm*

sogetta a pressione assiale locale maggiore o uguale di quella media comprenda il cerchio di raggio  $r^*$  e metà dell'area ad esso esterna. Sulla base del fascio di curve di figura 18, si può ammettere che, per un disco di 3 mm di spessore, mediamente, sia  $r^* = 0,62 \cdot a$ . In questo caso, l'espressione formale delle ipotesi fatte è

$$\pi \cdot 0,62^2 + \frac{1}{2}(\pi \cdot 1^2 - \pi \cdot 0,62^2) = 2,175 \text{ mm}^2 \quad (31)$$

Se si suppongono accettabili le ipotesi proposte, si arriva alla conclusione che la pressione "efficace" agisce su un'area che è indicativamente uguale al 70% di quella geometrica del pressato. Caso per caso, le curve di figura 18 permettono di ricavare indicazioni meno approssimate. Come mostra la Figura 19, all'aumentare del rapporto  $a/H$ , cioè al diminuire



**Fig. 19 - Posizione del raggio in cui la pressione assiale locale è uguale a quella media, in funzione del rapporto  $M_{2max}$**

*Fig. 19 - Position of the radius where the local axial pressure is equal to the average one, as a function of  $M_{2max}$  radius*

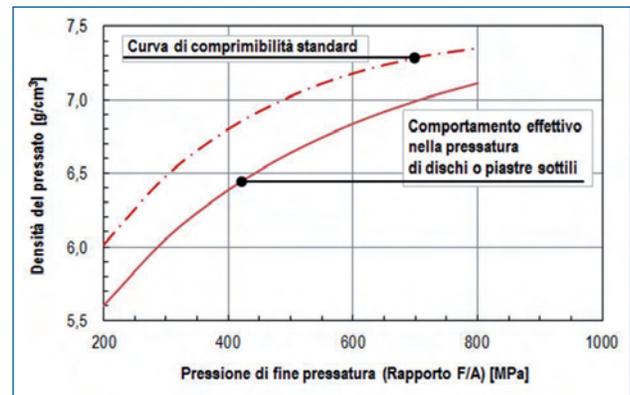
dello spessore relativo del disco, il raggio  $r^*$  tende ad avvicinarsi al centro, con legge lineare. In questo modo, diminuisce anche l'area che possiamo considerare "efficace" ai fini dell'addensamento, cioè quella in cui la pressione assiale locale è uguale o maggiore di quella media.

## DIMINUZIONI DELLA DENSITÀ MEDIA DI DISCHI SOTTILI

All'interno dei campi esplorati (variabili  $M_1$  e  $M_{2max}$ ) il rapporto fra l'area che possiamo considerare efficace ai fini dell'addensamento e quella totale varia fra 0,65 e 0,71, con un valore medio prossimo a 0,69. Data la modesta variazione, possiamo ammettere che le curve della comprimibilità effettiva siano spostate verso il basso, rispetto alla curva di figura 11, come illustrato in figura 20. In altri termini, ciò corrisponde ad ammettere che, nel caso dell'addensamento di dischi o piastre sottili, il comportamento reale della polvere peggiori, per diventare quello di una polvere meno comprimibile. Nella Figura 20 la curva della comprimibilità che possiamo definire "effettiva" è unica, ma, nella realtà, dati gli effetti di  $M_1$  e  $M_2$ , si deve immaginare l'esistenza di un fascio di curve di comprimibilità "reali", spaziate fra loro in funzione del coefficiente di attrito e del rapporto fra spessore e raggio del disco.

Un altro motivo di diminuzione della densità media nei dischi sottili è costituito dalla presenza, nelle zone piane di estremità, di due strati "limiti", nei quali la densità cresce gradualmente procedendo verso l'interno. Questi strati limiti, generati dalla ridotta motilità delle particelle direttamente a contatto delle facce dei punzoni e di quelle adiacenti, hanno spessori che dipendono dalla granulometria media della polvere impiegata [38]; il loro effetto sulla densità media è tanto maggiore quanto più sottile è il disco pressato.

La presenza di uno strato limite meno denso della media del particolare comporta tutta una serie di possibili



**Fig. 20 - Curva di comprimibilità standard e curva di comprimibilità effettiva nel caso della pressatura di dischi o piastre di piccola spessore**

*Fig. 20 - Standard and real compressibility curves when compacting low-thickness disks or plates*

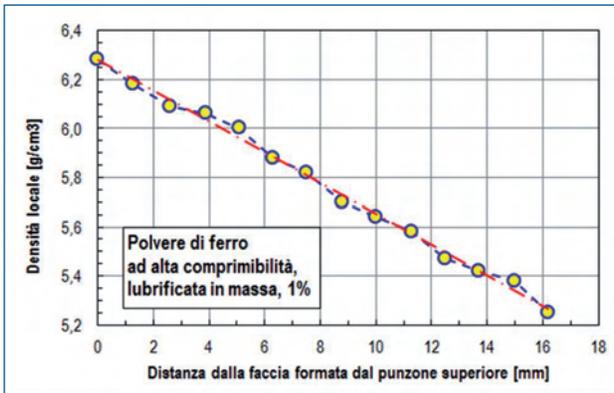
conseguenze sul comportamento meccanico in esercizio dei particolari sinterizzati.

L'approfondimento di questo aspetto, però, va oltre le finalità del presente lavoro.

## VERIFICHE SPERIMENTALI

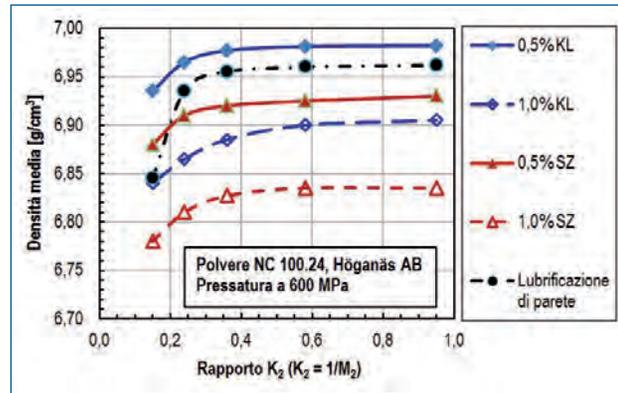
Allo studio teorico non si è accompagnata un'indagine sperimentale sulle variazioni di densità di particolari pressati (e/o sinterizzati) riconducibili alle geometrie tipiche prese in esame e agli effetti negativi delle resistenze d'attrito alle pareti. In letteratura, però, esistono alcune indicazioni che concordano con le ipotesi e gli sviluppi analitici qui esposti [38, 39]. In Figura 21, ad esempio, si riporta un grafico basato sui dati pubblicati da G. Mair, [38], relativamente ad una particolare cilindrico cavo, in ferro (polvere ad alta comprimibilità, lubrificata in massa con 1% di cera micronizzata), con altezza totale di 16 mm, ottenuto mediante pressatura unilaterale. In queste condizioni, considerando anche l'altra metà del cilindro cavo, corrispondentemente alla condizione ideale di pressatura bilaterale e simmetrica, il valore equivalente di  $K_2$  è 16. Nella figura, ogni pallino indica la densità di un anello di altezza piccola, tagliato ad una data distanza media dalla faccia di estremità più prossima. Come si può osservare, la diminuzione di densità in senso assiale presenta, con buona approssimazione, un andamento lineare. Nello stesso scritto, Mair presenta altri grafici, relativi a boccole di diversa geometria, che confermano la dipendenza della densità locale e - di conseguenza - anche di quella media, dal parametro geometrico  $K_2$ .

Inoltre, nel caso di pressatura a pressioni molto elevate (da 810 a 920 MPa), a parità di altre condizioni, le pendenze delle curve delle densità locali diminuiscono all'aumentare della pressione, ovviamente per l'effetto "di saturazione" che, a densità già molto alte, fa ridurre progressivamente l'effetto degli incrementi della pressione sugli incrementi



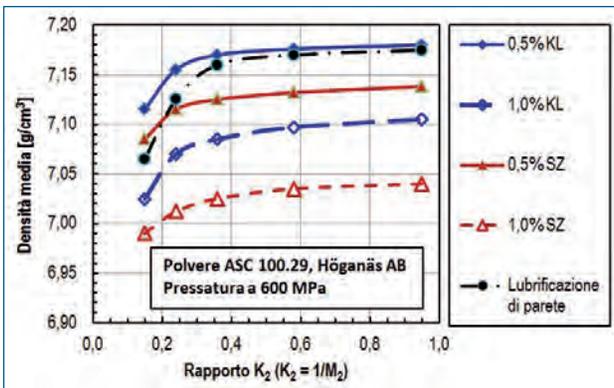
**Fig. 21 - Distribuzione delle densità, in senso assiale, in una boccia in ferro con altezza 32 mm e  $K_2 = 16$ . (Da G. Mair, [38], ridisegnata).**

Fig. 21 - Density distribution, in axial sense, in an iron bushing, 32 mm high and having  $K_2 = 16$ . (From G. Mair, [38], redrawn)



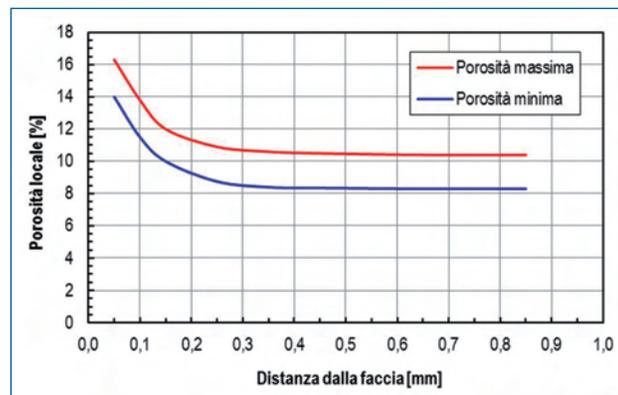
**Fig. 22 - Densità media dei dischi presinterizzati, in funzione del parametro geometrico  $K_2$ . Polvere spugna (NC 100.24 della Höganäs AB); pressione 600 MPa**

Fig. 22 - Average density of presintered disks, as a function of the  $K_2$  geometrical parameter. Sponge powder (NC 100.24, Höganäs AB); 600 MPa compaction pressure



**Fig. 23 - Densità media dei dischi presinterizzati, in funzione del parametro geometrico  $K_2$ . Polvere atomizzata (ASC 100.29 della Höganäs AB); pressione 600 MPa**

Fig. 23 - Average density of presintered disks, as a function of the  $K_2$  geometrical parameter. Atomized powder (ASC 100.29, Höganäs AB); 600 MPa compaction pressure



**Fig. 24 - Andamento della porosità nella fascia di estremità di dischi presinterizzati. Polvere di ferro atomizzata, con lubrificazione in massa o di parete**

Fig. 24 - Trend of porosity on the extremity strip of presintered disks. Atomized iron powder; bulk or wall lubrication

di densità (v. Figura 5, in cui è evidente la diminuzione del rapporto  $\Delta\gamma/\Delta p$  all'aumentare della pressione di pressatura).

Bocchini, Fontanari e Molinari, [39, 40], hanno pubblicato tutta una serie di risultati, ottenuti in una ricerca sperimentale impostata per confermare - o smentire - le conclusioni di uno studio teorico sugli effetti degli attriti in pressatura, con particolare riguardo alle possibili diminuzioni di densità nel caso di spessori sottili, [40, 41]. Nella ricerca sono stati pressati dei dischetti di 25 mm di diametro, con altezze comprese fra 1,8 e oltre 20 mm, a pressione di 600 MPa, con impiego di una polvere di ferro atomizzata (ad alta comprimibilità) e di una polvere tipo spugna, di normale comprimibilità. La lubrificazione è stata fatta in massa, a

due percentuali, o sulle pareti degli stampi.

I dischi pressati sono stati presinterizzati, per conferire al materiale una resistenza meccanica compatibile con la preparazione di provini metallografici (per l'osservazione stratigrafica della porosità). Nelle Figure 22 e 23 si riportano i grafici delle densità dei dischi presinterizzati; per confronto, sono presenti anche le curve relative alla lubrificazione di parete. KL indica il lubrificante Kenolube® (Höganäs AB), mentre SZ indica lo stearato di zinco e L.P. sta per lubrificazione di parete. Gli effetti del tipo e del tenore di lubrificante, e del parametro  $K_2$  sono evidenti. Nella Figura 24 è diagrammata la fascia delle porosità rilevata nelle zone immediatamente sottostanti una faccia di estremità di dischi presinterizzati, ottenuti da polvere

atomizzata. La fascia comprende i risultati di tutti i tipi di provini di Figura 23. Come si può osservare, lo strato limite si estende verso l'interno per circa 0,3 mm. È opportuno ricordare che la dimensione media tipica dei granuli di una polvere di ferro atomizzata è dell'ordine di 0,1 mm.

## CONCLUSIONI

Lo studio analitico sulla possibile diminuzione di densità di particolari pressati, caratterizzati da spessori relativamente piccoli, ha permesso la formulazione di equazioni che legano la densità media alle caratteristiche geometriche dei pressati, definite attraverso due parametri adimensionali,  $K_2$  e  $M_2$ , che sono funzioni delle estensioni delle superfici di pressatura e delle superfici laterali di contenimento negli stampi. Le curve di comprimibilità, ottenute mediante provini per i quali  $K_2$  è compreso, in generale, fra 1,5 e 2,0 per le polveri ferrose, consentono di fare dei confronti sulla risposta, in termini di addensamento, che un dato materiale presenta se sottoposto a pressatura. Quelle indicazioni, però, cadono in difetto nel caso di forme che non siano assimilabili a quelle, semplicissime, dei cilindretti formati per tracciare le curve di comprimibilità. Pertanto, la risposta alla domanda del titolo è una sola: quelle curve, standard, **non** sono utilizzabili per un'affidabile valutazione preventiva degli stati tensionali di elementi essenziali - matrici e punzoni - di stampi di pressatura.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1] A. Squire, *Trans AIME*, 171, 485, 1947
- 2] P. W. Lee: "Pressed and Sintered Parts and Their Applications", in Chapter 4, *Powder Metallurgy, Applications, Advantages and Limitations*, Edited by E. KLAR, ASM, Metals Park, Ohio, 1983
- 3] J. Kosko. "Mechanical Properties of High-Performance Powder Metallurgy Parts", in *ASM Metals Handbook, Volume 7, Powder Metals Technologies and Applications*, ASM, Metals Park, Ohio, 1998
- 4] R. Kieffer und W. Hotop: "Sintereisen und Sinterstahl", Springer Verlag, Wien, 1948
- 5] M. Ju. Balshin, *Doklad. Akad. Nauk. SSSR*, 1949, vol. 67, 831-837
- 6] M. Ju. Balshin: "Pulvermetallurgie", Veb Wilhelm Knapp Verlag, Halle (Saale), 1954.
- 7] W. V. Knopp: "Sintered Nickel Steels - The Path to Improved Properties", *Progress in Powder Metallurgy*, Sixteenth Annual Meeting of MPIF, Chicago, 1960
- 8] G. S. Pisarenko, V. T. Troshchenko, A. Ya. Krasovskii: „Study of the Mechanical Properties of Porous Iron in Tension and Torsion“, in *Iron Powder Metallurgy*, Plenum Press, New York, 1968
- 9] H. H. Hausner: "Handbook of Powder Metallurgy", Chemical Publishing Co. Inc. New York, 1973
- 10] F. V. Lenel: "Powder Metallurgy. Principles and Applications", MPIF, Metal Powders Industries Federation, Princeton, New Jersey, 1980
- 11] Autori vari, in "Ferrous powder metallurgy materials", *ASM Metals Handbook, Ninth ed.*, Vol. 1, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1978
- 12] R. M. German: "Porous Materials", in *Advances in Powder Technology*, 1981 ASM Materials Science Seminar, Louisville, G. Y. Chin Editor, ASM, Metals Park, Ohio, 1982
- 13] R. T. DeHoff and J. P. Gillard, *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Vol. 4, H. H. Hausner Editor, Plenum Press, N. Y., 1971
- 14] R. M. German: "Powder Metallurgy Science", MPIF, Princeton, New Jersey, 1994
- 15] F. Thümmeler and R. Oberacker: "Introduction to Powder Metallurgy", The Institute of Materials Science on Powder Metallurgy, Edited by I. Jenkins and J. V. Wood, The Institute of Materials, London, 1993
- 16] G. Zapf: "Handbuch der Fertigungstechnik, Bd. 1: Urformen, Kap. 4, Hrsg.: G. Spur; München, Hanser-Verlag, 1981
- 17] G. Zapf: "Metallurgia delle polveri", Parte 1, Cap. 4, in *Enciclopedia delle lavorazioni meccaniche*, G. Spur e T. Stöferle editori, Tecniche Nuove, Milano, 1983 (Traduzione del riferimento 16)
- 18] W. Schatt, K. P. Wieters: "Powder Metallurgy, Processing and Materials", EPMA, European Powder Metallurgy Association, Shrewsbury, UK, 1997
- 19] P. Beiss: (Landolt Börnstein, , Group VIII: Advanced Materials and Technologies), Vol. 2, Materials; Subvol. A: Powder Metallurgy Data; Part 1: Metals and Magnets; Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2003
- 20] P. Beiss: "Pulvermetallurgische Fertigungstechnik", libro in corso di pubblicazione, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (comunicazione personale dell'autore)
- 21] MPIF "Standard 35, Materials Standards for PM Structural Parts", Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, 2009
- 22] Höganäs AB: "Iron and steel powders for sintered components", Höganäs (Svezia), 2002
- 23] M. Eudier, "Propriétés mécaniques des aciers frittés", *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, Reutte, 14, 29 (April 1966).
- 24] H.E. Exner, D. Poh1,"Fracture behavior of sintered iron", *Powder Metallurgy International*, 10,4, 193 (1978)
- 25] G. F. Bocchini: "The Influences of Porosity on the Characteristics of Sintered Materials", SAE International Congress and Exposition, Detroit, Michigan, February 24-28, 1986, SAE Technical Paper 860148
- 26] ASTM: "Standard Test Method for Compressibility of Metal Powders in Uniaxial Compaction", B331 - 85, American Society for Testing and Materials, November, 1985, ASTM, Philadelphia, USA,
- 27] MPIF: "Method for Determination of Compactibility (Compressibility) of "Metal Powders", MPIF Standard 45, 1988; Metal Powder Industries Federation, Princeton, New Jersey, USA
- 28] ISO: "Metallic Powders, excluding powders for hardmetals - Determination of compactibility (compressibility) in uniaxial compression", ISO Standard 3927; International Standard Organization, 1977
- 29] UNI: "Metallurgia delle polveri - Polveri metalliche, determinazione della comprimibilità sotto compressione uniassiale, UNI 5826, 1987
- 30] A. Duffield, P. Grootenhuis: "Pressing Characteristics of Air-Atomized Copper Powders"; *Symposium on Powder Metallurgy; Special Report No. 58*, The Iron and Steel Institute, London, 1956
- 31] G. Bockstiegel und J. Hewing: "Verformungsarbeit, Verfestigung und Seitendruck beim Pressen von Metallpulvern", 3<sup>rd</sup> European Symposium on Powder Metallurgy, Stuttgart, 1968

- 32] W. D. Jones: "Fundamental Principles of Powder Metallurgy", Edward Arnold Ltd. Publ., London, 1960
- 33] E. Ernst, F. Thümmeler, P. Beiss, R. Whäling, V. Arnhold; "Friction Measurements During Powder Compaction", *Powder Metallurgy International*, Vol. 23, no. 2, 1991, (77-84)
- 34] E. Ernst: "Axiale Pressvorgänge in der Pulvermetallurgie", Fortschrittberichte VDI, Reihe 2: Fertigungstechnik, Nr. 259, VDI Verlag, Düsseldorf, 1992
- 35] G. F. Bocchini: "Density Reduction due to Wall Friction during Compaction. A Theoretical Approach for a Reliable Quantitative Evaluation", 1986 Int. Powder Metallurgy Conference and Exhibition, "PM 1986", Düsseldorf, July 7-11, 1986. "Horizons of Powder Metallurgy, Part II", Verlag Schmid, Freiburg, (849-852)
- 36] G. F. Bocchini: "Diminuzioni di densità nella pressatura dei pezzi in metallurgia delle polveri, causate dagli attriti alle pareti. Un approccio teorico per una valutazione quantitativa affidabile". 5° Convegno Nazionale su Tribologia, attrito, usura e lubrificazione, AIM e Asmeccanica, 7-9 ottobre 1987, Sorrento.
- 37] W. M. Long: "Radial pressures in powder compaction", *Powder Metallurgy*, 1960, No. 6, (73-86)
- 38] G. Mair: "Correlation between axial density and friction in the compaction and ejection of PM shapes", in *"Metal Powder Report"*, Elsevier Science Publishers Ltd., September 1991 (60 - 64)
- 39] G.F. Bocchini, V. Fontanari, A. Molinari: "Friction and Boundary Layer Effects on the Apparent Compressibility of Iron Powders Determined on Thin Disks", P/M World Congress, Paris, 6-9 June, 1994
- 40] G.F. Bocchini, V. Fontanari, A. Molinari: "Friction effects in metal powder compaction part two. Experimental results", APMI/MPIF PM International Conference, Seattle, WA, 1995
- 41] G. F. Bocchini: "Friction Effects in Metal Powder Compaction. Part One - Theoretical Aspects", 1995 International Conference on P/M and Particulate Materials, Seattle, May 14-17, 1995

## Compressibility curves of iron-base powders: reliable or insidious references for a correct preliminary evaluation of stresses on compaction tools?

**Keywords:** Powder metallurgy - Density - Compaction

Usually, in the design of compaction tools, the forecast of maximum stresses is based on the so-called compressibility curves. For a given powder mix, these represent, in graphical form, the relationship between applied pressure and compaction density. Compressibility is determined following specific rules, which provide the forming of small cylinders or parallelepipeds, characterized by a rather modest extension of friction surfaces between powder under densification and confining tool walls. The analysis of compressibility curves enables to draw a simple analytical law, to be utilized in the following developments. Then, the relationship between radial and axial pressure is described. The radial pressure is the design datum for the correct dimensioning of dies.

Utilizing the literature data on the relationship between applied pressure and friction coefficients, it is possible to derive a model linking the geometry of compacts to the axial pressures effectively required to reach the wanted densities. In the case of part shapes characterized by a discrete extension on height – such as bushings, for instance – the effects of geometry are linked to 2 dimensionless parameters, one of which of physical nature (product of the pressure ratio multiplied by friction coefficient) and the other one of geometrical nature (ratio between "vertical" friction surfaces and the double of compaction area). By means of these dimensionless parameters it is possible to draw the "real" compressibility curves, each one linked to a specific geometry. In the case of part shapes characterized by a small extension on height – such as thin disks or plates, for instance – the effects of geometry are again linked to two dimensionless parameters one of which of physical nature (ration between two times the friction coefficient and pressure ratio) and the other one of geometrical nature (ratio between radius and height of the thin disk). Thinner the disk, higher is the pressure required to attain a given density.

The achievements of the theoretical approaches are compared with experimental results, based on investigations made on cylindrical bearing and disks of various radius/thickness ratios. In general, theoretical forecast are validly confirmed by the results of experimental investigations. The study proves that the standard compressibility curves, if uncritically utilized for predicting stresses acting on compaction tools, can dangerously underestimate the tension really acting at compaction end.

# EUROCORR 2014 EUROPEAN CORROSION CONGRESS

8-12 September 2014  
Pisa · Italy



## INVITATION FOR EUROCORR 2014

**Associazione Italiana di Metallurgia** – AIM – on behalf of EFC – European Federation of Corrosion will organize **EUROCORR 2014** which will be held in **Pisa, Italy, from 8 to 12 September 2014**.

EUROCORR - European Corrosion Congress - is the most important European event in the field of corrosion science and engineering. The main theme of EUROCORR 2014 will be **“Improving materials durability: from cultural heritage to industrial applications”**.

### Topics

The scientific program will comprise plenary meetings, keynote lectures, workshops and oral and poster presentations articulated into sessions based around the themes of the 19 EFC Working Parties.

### Venue

The Conference will be staged at the **Palazzo dei Congressi** located a few steps away from the historical center of Pisa. A rich social program will be designed to give delegates pleasurable opportunities to meet informally and to enjoy the very attractive

city of Pisa and the charmed surrounding region of Tuscany, offering many important tourist destinations.

### Exhibition

The Congress will be accompanied by an **exhibition** situated within the Palazzo dei Congressi at which companies, institutes and other concerns dealing with corrosion prevention will have an opportunity to showcase products and services.

### Call for papers

The EUROCORR local Conference Organizing Committee and the Conference Chairmen Lorenzo Fedrizzi and Luciano Lazzari invite prospective authors to submit contributions and look forward to welcoming EUROCORR 2014 in Pisa.

#### Important deadlines:

Submission of abstracts:

**January 13, 2014**

Notification of acceptance to authors:

**March 31, 2014**

Submission of full manuscripts:

**May 30, 2014**

[www.eurocorr2014.org](http://www.eurocorr2014.org)

#### Contacts:

**EUROCORR 2014 - ASSOCIAZIONE ITALIANA DI METALLURGIA**

P.le R. Morandi, 2 · 20121 Milano, Italy - phone +39 0276021132 · fax +39 0276020551 - e-mail: eurocorr2014@aimnet.it

# Studio della corrosione localizzata degli acciai per armature in soluzioni alcaline inibite

M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore

*Il lavoro è finalizzato allo studio della corrosione localizzata da cloruri dell'acciaio al carbonio in soluzioni alcaline che simulano la composizione dell'elettrolita contenuto nei pori del calcestruzzo. Sono state condotte prove elettrochimiche mediante la tecnica della voltammetria ciclica in soluzioni con pH nell'intervallo 12.6-13.8 al fine di definire la concentrazione critica di cloruro al variare del pH e valutare l'effetto dell'aggiunta di inibitori di corrosione tradizionali a base di nitrito e innovativi a base di sali di acidi organici.*

*I risultati confermano il ruolo determinante del rapporto cloruri/alcalinità ed evidenziano come l'azione protettiva degli inibitori considerati si sommi all'alcalinità, con un peso differente per tipo di sostanza aggiunta.*

**Parole chiave:** Corrosione - Acciaio

## INTRODUZIONE

La penetrazione di cloruri nel calcestruzzo è la causa principale della corrosione delle armature delle strutture marine e degli edifici in prossimità della costa, esposti ai cloruri provenienti dal mare, e delle strutture a contatto con i sali antigelo, impiegati nei mesi invernali sulle strade e autostrade. Determina costi esorbitanti di riparazione: nel 2001, il costo annuo diretto della corrosione dei ponti delle autostrade statunitensi è stato valutato in 8.3 miliardi di dollari [1], di cui circa quattro miliardi per la manutenzione delle strutture in calcestruzzo armato e poco meno per la sostituzione programmata di ponti danneggiati. Una parte rilevante di questi costi potrebbe essere evitata con l'adozione di adeguati criteri di progettazione e l'impiego di tecniche costruttive appropriate.

Per la maggior parte delle strutture, nelle condizioni usuali di esposizione, l'adozione di uno spessore sufficiente del copriferro e l'impiego di calcestruzzi a bassa permeabilità sono sufficienti per garantire la durabilità necessaria. In condizioni di esposizione severa o per strutture che devono avere una vita di servizio molto lunga, a questo si può affiancare l'adozione di protezioni aggiuntive, quali l'applicazione di rivestimenti sul calcestruzzo, l'impiego di armature resistenti alla corrosione, rivestite con resine epossidiche, in acciaio zincato o in acciaio inossidabile, e l'applicazione della prevenzione catodica.

Oltre questi metodi, l'impiego d'inibitori di corrosione come additivo d'impasto costituisce una soluzione eco-

nomica, semplice da realizzare con le usuali tecniche di costruzione e non richiede alcuna particolare esperienza nel settore della corrosione, come invece occorre per la corretta gestione e realizzazione di altri metodi protezione. Proprio per questo, sono stati condotti numerosi studi per sviluppare additivi adatti a questo specifico impiego [2-5], ma resta tuttora da verificare la reale efficacia delle diverse sostanze prese in considerazione e vi è ancora una ricerca di nuove sostanze attive, compatibili con il calcestruzzo [1]. A oggi, l'unico inibitore di corrosione che si è dimostrato in grado di contrastare l'azione dei cloruri è il nitrito di calcio, ma anche in questo caso permangono dubbi sulla durata dell'azione protettiva riguardo al dilavamento e al mantenimento della concentrazione minima per l'inibizione della corrosione nelle zone di fessurazione [2-8].

L'innesco della corrosione localizzata avviene nel momento in cui la concentrazione di cloruri nel calcestruzzo supera, sulla superficie delle armature, un valore critico, che dipende dal tipo di cemento utilizzato e, in primo luogo, dalle condizioni di esposizione. Nelle strutture esposte all'atmosfera, caratterizzate da un alto potenziale di corrosione, la concentrazione critica è di solito tra 0.4 e 1 % di cloruri rispetto al contenuto di cemento. Valori maggiori si hanno in calcestruzzi saturi d'acqua.

I principali fattori che influenzano il tenore critico di cloruri sono: il potenziale di corrosione delle armature, l'alcalinità e le caratteristiche dell'interfaccia calcestruzzo/armatura [9-11].

L'innesco della corrosione localizzata si ha nel momento in cui il potenziale di pitting diventa inferiore a quello di corrosione libera assunto dalle armature quando sono ancora passive. Il potenziale di pitting dipende dalla concentrazione di cloruri e diminuisce al suo crescere sulla superficie delle armature [12] a causa della penetrazione di questi

**M. Cabrini, S. Lorenzi, T. Pastore**  
Dipartimento di Ingegneria  
Università di Bergamo, Dalmine (BG)

ioni dall'esterno, attraverso la struttura porosa del calcestruzzo; scende sotto il potenziale di corrosione libera quando la concentrazione raggiunge un tenore critico.

Tale tenore varia con le condizioni di esposizione della struttura: se queste sono tali da indurre un basso potenziale di corrosione libera, come accade nel calcestruzzo saturo d'acqua, per il ridotto apporto di ossigeno verso le armature attraverso i pori pieni d'acqua, aumenta il tenore di cloruri che deve essere raggiunto per determinare l'innescò dell'attacco, dovendo ridursi in maggior misura il potenziale di pitting. Viceversa, nelle strutture esposte all'atmosfera, l'ossigeno può penetrare molto più facilmente attraverso i pori del calcestruzzo solo parzialmente pieni di acqua. Ne deriva un più nobile potenziale di corrosione delle armature passive che rende possibile l'innescò già per una concentrazione di cloruri più contenuta.

L'effetto di contrasto dell'alcalinità all'innescò della corrosione localizzata è stato già rilevato nei primi lavori di Hausmann [13] e Gouda [14] e descritto, da quest'ultimo, in termini di rapporto cloruri/ioni ossidrilici secondo la relazione generale

$$\frac{[Cl^-]}{[OH^-]^n} = k \quad (\text{eq. 1})$$

in cui  $n$  e  $k$  sono due parametri ottenuti per interpolazione dei dati sperimentali. Esprimendo la concentrazione come molarità, Gouda ha stimato questi due parametri pari a 0.8 e 0.3 rispettivamente. In precedenti lavori, Hausmann riporta per la costante  $k$  valori tra 0.5 e 1.08, con un esponente unitario. In seguito, diversi lavori condotti in soluzione alcalina, al pH tipico del calcestruzzo, tra 13 e 13.5, hanno confermato valori tra 0.25 e 0.8 [15-18]. In accordo a questi dati, è consuetudine assumere un rapporto critico molare cloruri/ioni ossidrilici pari a 0.6.

Nel calcestruzzo, la concentrazione nella soluzione contenuta nei pori è data solo da una frazione dei cloruri totali, ossia dai cosiddetti cloruri liberi, mentre una parte rilevante è fissata dai costituenti del cemento, nei cloroalluminati e sui silicati idrati. Diversi autori hanno valutato il rapporto critico cloruri liberi/alcalinità direttamente dall'analisi della soluzione dei pori, stimando valori del rapporto ben più elevati di quelli osservati in soluzione alcalina, superiori a due [19]. La differenza è da attribuire, in accordo al lavoro di Page [11], alla capacità tampone dei prodotti d'idratazione che contrasta, all'interfaccia metallo/pasta di cemento, le variazioni di pH coinvolte nel meccanismo d'innescò della corrosione localizzata. I dati provenienti dall'analisi della soluzione dei pori di calcestruzzi contaminati da cloruri indicano, quindi, concentrazioni critiche di questi ioni, per pH tra 13 e 13.5, superiori a 0.2-0.6 M.

Gli inibitori a base di nitrito di calcio sono stati commercializzati negli USA dalla fine degli anni '70 e utilizzati come additivi del calcestruzzo per la costruzione di parcheggi, ponti, strutture marine, in opere in calcestruzzo armato e in precompresso. L'azione d'inibizione è stata dimostrata sia in soluzione alcalina sia in calcestruzzo: al pari dell'alcalinità, i nitriti tendono a contrastare l'effetto complessante dei cloruri sui prodotti di corrosione del ferro e favo-

rire lo sviluppo di una patina protettiva di ossido anche per maggiori concentrazioni di cloruro [20, 21]. L'innalzamento del tenore critico di cloruri che ne consegue può, quindi, essere espresso in modo analogo all'effetto dell'alcalinità, come rapporto  $[Cl^-]/[NO_2^-]$  [21].

L'aggiunta come nitrito di calcio al calcestruzzo è, in rapporto in peso cloruri/nitriti, nell'ordine di 1.2-1.5, per concentrazioni di cloruri fino a 9.5 kg/m<sup>3</sup> riferite al volume di calcestruzzo, corrispondenti a circa 3% rispetto al cemento [22]. Berke et al. [20] indicano un rapporto molare critico di 1.5; valori leggermente più bassi, tra 0.75 e 1, sono indicati da Gonzales et al. e Andrade et al. [23, 24]. Il dosaggio di nitrito dipende, quindi, dal tenore di cloruri che si prevede possa essere raggiunto alla profondità delle armature, durante la vita di servizio, considerando gli effetti del dilavamento che ne possono abbassare la concentrazione nel tempo. Tritthart e Banfill hanno analizzato la capacità legante del cemento idratato nei confronti degli ioni nitrito e cloruro trovando, per concentrazioni di nitrito tra 0.5 e 2% rispetto al cemento, concentrazioni tra 0.3 e 1 M nella soluzione dei pori, rispettivamente [25].

Lo scopo del presente lavoro è lo studio, tramite prove di voltammetria ciclica, della suscettibilità alla corrosione localizzata da cloruri dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina, in funzione del pH della soluzione e della concentrazione di ioni cloruro. Si è valutato l'effetto dell'aggiunta di nitrito e di due altre sostanze organiche, lattato e aspartato, considerate per lo sviluppo di nuovi inibitori della corrosione da cloruri nel calcestruzzo [26, 27].

La scelta di compiere lo studio in soluzione alcalina è dovuta al fatto che la valutazione dell'efficacia degli inibitori di corrosione direttamente nel calcestruzzo, se da un lato consente di ottenere dati in situazioni in cui l'interazione con la matrice cementizia all'interfaccia può svolgere la sua azione, è tuttavia complicata dalla difficoltà di conoscere il pH della soluzione nei pori, la composizione di questa e, in primo luogo la concentrazione dei cloruri liberi.

La tecnica di voltammetria ciclica è stata proposta da diversi autori per lo studio della corrosione degli acciai per armature sia in soluzione alcalina [6, 28, 29, 30-32] che in calcestruzzo [33, 34]; è una tecnica d'indagine non stazionaria, in cui la variazione del potenziale, imposto con un potenziostato, è effettuata in modo molto rapido, tale da evidenziare solo i transienti di reazione. In questo modo, si riducono i rischi di corrosione in fessura, poiché la parte schermata del provino, nella zona sotto la guarnizione di tenuta del portacampione, non ha il tempo di andare in equilibrio con la soluzione. Come inconveniente, ha il fatto di operare in un ampio intervallo di potenziale, che altera in modo irreparabile la superficie del provino che, necessariamente, deve essere sostituito al termine di ogni prova.

## METODOLOGIA SPERIMENTALE

Le prove sono state eseguite su provini lavorati a forma di dischetto, ricavati da barra di acciaio al carbonio, con superficie esposta pari a 0.67 cm<sup>2</sup>, con l'ausilio di un elettro-

do rotante alla velocità di 2500 cicli al minuto per ridurre gli effetti diffusivi. Si sono eseguiti due cicli successivi di voltammetria tra -1.7 e + 1 V vs SCE alla velocità di scansione di 50 mV/s, dopo un periodo di condizionamento del provino a -1 V vs SCE per 60 s, seguito da una fase di 15 s di riequilibrio al potenziale di corrosione.

Le prove sono state fatte a temperatura ambiente, in soluzioni aerate con pH compreso tra quello della soluzione satura d'idrossido di calcio, 12.6, e 13.8. In questo intervallo il valore è stato regolato con aggiunta d'idrossido di sodio e, in alcuni casi, d'idrossido di potassio; sono state considerate sia soluzioni sature d'idrossido di calcio sia soluzioni senza aggiunta di questo composto. Il pH è stato verificato per titolazione potenziometrica con un elettrodo idoneo per misure fino a pH 14.

Prima delle prove, la superficie dei provini è stata lucidata a umido con carte abrasive fino a granulometria di 1200 grit. Subito dopo la lucidatura, i provini sono stati passivati per 72 ore nella soluzione di prova, senza alcuna aggiunta di cloruri. Tutte le prove sono state eseguite in doppio.

Le prove con aggiunta d'inibitore di corrosione sono state eseguite con la medesima procedura aggiungendo, già nel periodo di passivazione, nitrito di sodio in concentrazione di 0.01, 0.1 e 1 M, lattato di sodio 1 M o aspartato di sodio 0.1 M.

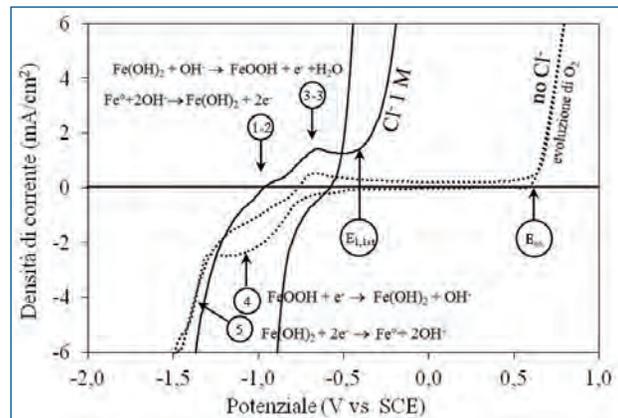
## RISULTATI E DISCUSSIONE

### Prove senza inibitori

Le curve di voltammetria ottenute seguono l'andamento tipico del voltammogramma dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina, contraddistinto dalla presenza di picchi caratteristici descritti in letteratura [35-39]. I picchi individuati come 1 e 2 in Figura 1 sono attribuiti alla prima ossidazione da ferro a  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , mentre i picchi 3 e 3' sono relativi alla trasformazione da idrossido di  $\text{Fe}(\text{II})$  a  $\text{Fe}(\text{III})$  in due fasi successive. La presenza dei cloruri causa una riduzione dell'estensione del tratto di passività e un aumento della corrente ad un potenziale ( $E_{1,1st}$ ) inferiore al potenziale di evoluzione dell'ossigeno  $E_{ox}$ . Il film di ossido ha una struttura complessa, ed è costituito da due strati, uno più interno, sottile e protettivo, e uno più esterno, spesso, poroso e meno protettivo [38, 40, 41]. Il film più esterno dipende dalla composizione della soluzione e dal potenziale applicato per la sua formazione, cresce con il numero di cicli di voltammetria e può inglobare ioni  $\text{Ca}^{2+}$  sotto forma di ossido di calcio gelatinoso [38, 41]. I picchi coniugati 3 e 4 indicano una parziale reversibilità della reazione.

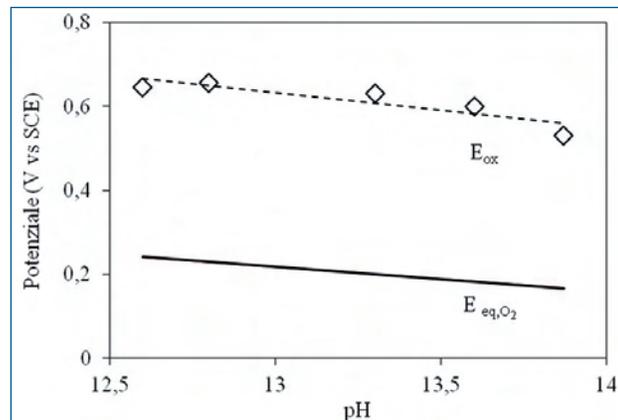
L'aumento della densità di corrente a valori più elevati del potenziale  $E_{ox}$  è dovuto alla reazione di evoluzione dell'ossigeno. Il tratto di curva anodica compreso tra il picco 3' e la scarica di ossigeno, in cui l'andamento della densità di corrente è relativamente costante, corrisponde al tratto di passività.

Il primo ciclo della curva mostra una certa irriproducibilità statistica nei valori delle correnti di picco e del tratto passivo.



**Fig. 1 - Voltammogramma dell'acciaio al carbonio in soluzione satura di idrossido di calcio, pH 12.6.**

*Fig. 1 - Voltammogram of carbon steel in limewater at pH 12.6.*



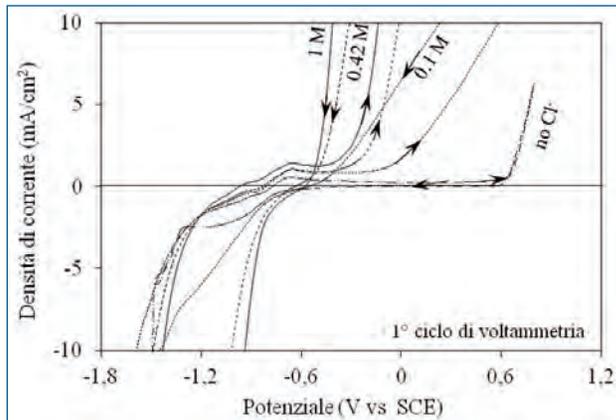
**Fig. 2 - Andamento potenziale e del potenziale di equilibrio calcolato con la legge di Nernst per la reazione di evoluzione di ossigeno, in funzione del pH.**

*Fig. 2 - Oxygen evolution potential  $E_{ox}$  during voltammeteries and equilibrium potential calculated with the Nernst law as a function of pH.*

Il potenziale  $E_{ox}$  diminuisce all'aumentare del pH della soluzione di prova (Figura 2); l'andamento è analogo a quello del potenziale di equilibrio dell'ossigeno ( $E_{eq,O_2}$ ), prevedibile sulla base della legge di Nernst ma i valori sono costantemente più anodici di circa 400 mV, in linea con i valori usuali di sovratensione della reazione di evoluzione di ossigeno su ossidi e in accordo al fatto che tale sovratensione, negli ambienti decisamente alcalini, è poco influenzata dal pH [42].

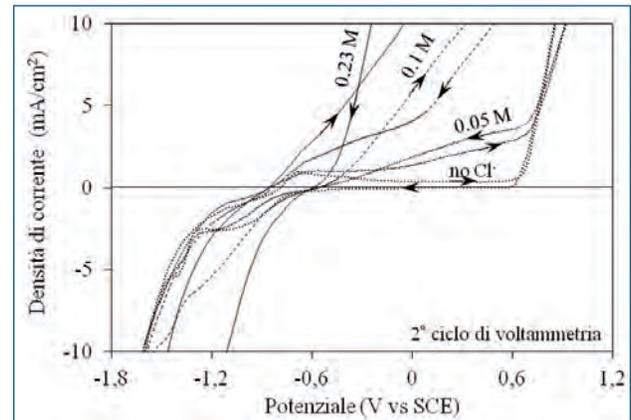
L'aggiunta di cloruri modifica l'andamento delle curve di voltammetria ciclica, soprattutto nel tratto di passività (Figura 3). Per concentrazioni piuttosto basse le curve sono sovrapponibili con quelle ottenute nella soluzione di confronto senza cloruri, e non vi è innesco di corrosione localizzata.

Per concentrazioni di poco superiori, compare un ciclo di



**Fig. 3 - Variazione della curva di voltammetria ciclica (I ciclo) con la concentrazione di ioni cloruro (soluzione satura di  $\text{Ca(OH)}_2$  con aggiunta di  $\text{Na(OH)}$  fino a pH 12.8).**

Fig. 3 - Effect of chlorides addition on the first CV cycle (limewater with sodium hydroxide, pH 12.8).



**Fig. 4 - Variazione della curva di voltammetria ciclica (II ciclo) con la concentrazione di ioni cloruro (soluzione satura di  $\text{Ca(OH)}_2$  con aggiunta di  $\text{Na(OH)}$  fino a pH 12.8).**

Fig. 4 - Effect of chlorides addition on the second CV cycle (limewater with sodium hydroxide, pH 12.8).

isteresi dopo la prima inversione della scansione, a causa dell'innesco della corrosione localizzata a potenziali superiori a quello di evoluzione dell'ossigeno. L'innesco è favorito dall'acidificazione prodotta dalla reazione di sviluppo di ossigeno che abbassa il pH sulla superficie e, sebbene sia limitata dalla rotazione dell'elettrodo che tende ad allontanarla, rimane all'interno delle porosità dell'ossido stesso [42].

In assenza di corrosione localizzata, quando la scansione del potenziale è invertita dopo l'inizio dell'evoluzione dell'ossigeno, la corrente ripercorre, in direzione opposta, la stessa curva registrata durante la scansione in direzione anodica. Viceversa, nelle prove durante le quali avviene l'innesco, dopo l'inversione della scansione, la corrente che circola a parità di potenziale è maggiore e torna ai valori propri del tratto passivo della curva solo per potenziali meno nobili, rispetto a quelli osservati in assenza di cloruri, poiché il potenziale di ripassivazione del metallo all'interno del pit è inferiore, a causa della variazione sostanziale dell'ambiente nella cella occlusa.

Quando la concentrazione di cloruri in soluzione supera un certo valore, la corrente anodica inizia ad aumentare sensibilmente a un potenziale, di seguito indicato  $E_{1,1st}$ , prima del raggiungimento del potenziale  $E_{ox}$ , con una successiva isteresi molto pronunciata (Figura 3). Tale potenziale  $E_{1,1st}$  si sposta verso valori via via più nobili all'aumentare del pH.

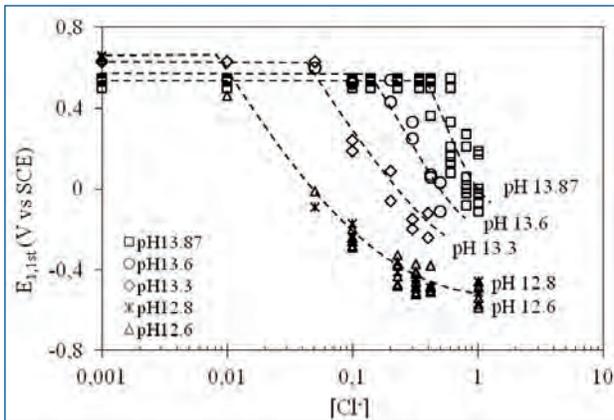
Nel secondo ciclo di voltammetria, il comportamento dipende dalle condizioni raggiunte durante la scansione in direzione catodica, al termine del primo ciclo. Se il provino ha modo di passivarsi di nuovo, si osserva un andamento simile a quello del primo ciclo, con la comparsa, per concentrazioni di cloruri sufficientemente alte, di un potenziale denominato  $E_{1,2nd}$  analogo al potenziale  $E_{1,1st}$  del primo ciclo, rispetto al quale è spostato verso valori meno nobili. Nei casi in cui, a causa dell'elevata concentrazione di clo-

ruri, non si ha, invece, ripassivazione completa, nel secondo ciclo di voltammetria si osserva un andamento monotono crescente della corrente anodica, che documenta un comportamento completamente attivo (Figura 4).

L'individuazione dei valori di  $E_{1,1st}$  e  $E_{1,2nd}$  è complicata dall'irriducibilità intrinseca del valore della corrente nel tratto passivo; infatti, il raggiungimento delle condizioni di stabilità del film passivo durante la voltammetria ciclica si ha, in soluzione alcalina, dopo un numero elevato di cicli che, tuttavia, non possono essere eseguiti a causa proprio dell'innesco della corrosione localizzata da parte dei cloruri. Per ovviare a questa difficoltà, si è individuato il valore di tali parametri come il potenziale al quale la corrente supera del 10% il valore minimo tra 0 e 0.5 V vs SCE. Nei casi in cui l'innesco della corrosione localizzata interviene a potenziali meno nobili, si è assunto il potenziale al quale la curva si scosta da quella di riferimento senza cloruri.

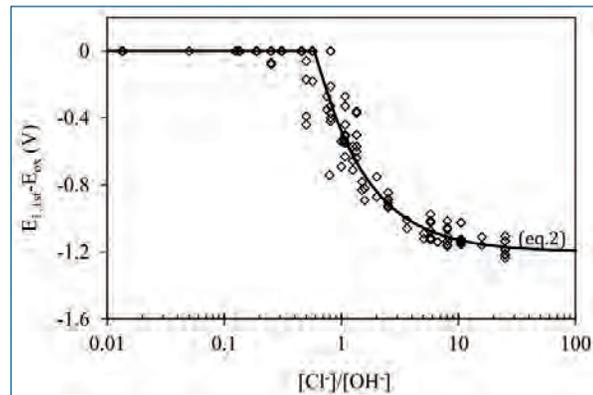
I potenziali  $E_{1,1st}$  e  $E_{1,2nd}$  possono essere considerati quali indice di resistenza alla corrosione localizzata [26, 27]. Questi valori di potenziale non sono da considerarsi come potenziali di pitting, poiché sono ottenuti in condizioni non stazionarie; entrambi dipendono dalla concentrazione dei cloruri in soluzione: tendono ad aumentare al diminuire di questa e al crescere del pH (Figura 5). Per basse concentrazioni di cloruri,  $E_{1,1st}$  tende a superare il potenziale di evoluzione di ossigeno. Per com'è stato definito, in queste condizioni, il potenziale  $E_{1,1st}$  s'identifica con  $E_{ox}$ . La concentrazione minima di cloruri alla quale s'inizia a osservare l'innesco di corrosione localizzata per valori inferiori a  $E_{ox}$  dipende in modo marcato dal pH della soluzione.

Per confrontare in modo immediato i risultati provenienti da prove effettuate a diverso pH, si è tuttavia considerato, quale indice di suscettibilità alla corrosione localizzata, invece del potenziale  $E_{1,1st}$  assoluto, la differenza tra questo e  $E_{ox}$  che rappresenta la riduzione dell'intervallo di passività nel voltammogramma, dovuto all'innesco della corrosione



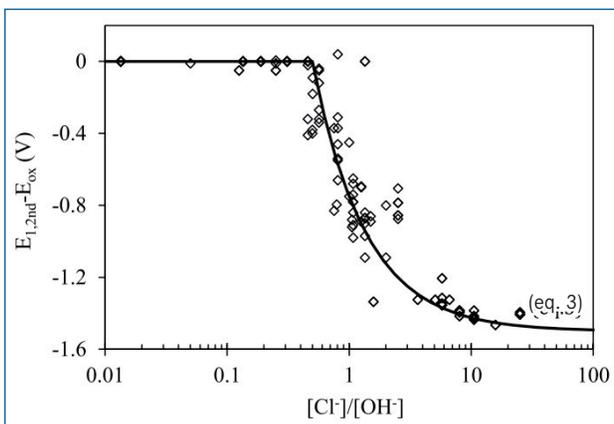
**Fig. 5 - Effetto del contenuto di cloruri sul potenziale  $E_{1,1st}$  di innesco della corrosione localizzata durante le prove di voltammetria ciclica, al variare del pH della soluzione**

Fig. 5 - Effect of chloride content on the  $E_{1,1st}$  potential in CV tests at different pH values



**Fig. 6 - Effetto del rapporto ioni cloruro sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di  $E_{1,1st} - E_{ox}$  rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione mediante la relazione (eq.1) (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).**

Fig. 6 -  $E_{1,1st} - E_{ox}$  parameter as a function of the  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio and fitting curve calculated by the eq.2. First CV cycle, range of pH values between 12.6 and 13.8.



**Fig. 7 - Effetto del rapporto ioni cloruro sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  rilevato nel 2° ciclo e curva di interpolazione mediante la relazione (eq. 3) (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).**

Fig. 7 -  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  parameter as a function of the  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio and fitting curve calculated by the eq.3. Second CV cycle, pH values between 12.6 and 13.8.

localizzata. In assenza d'innesco o innesco a potenziali superiori a quello di evoluzione dell'ossigeno, questa differenza è zero, e diventa tanto più negativa quanto l'innesco della corrosione localizzata avviene a potenziali meno nobili, tendendo a un valore limite, per altissimi contenuti di cloruro, nelle condizioni in cui  $E_{1,1st}$  in pratica si identifica con il picco di attività.

La suscettibilità alla corrosione localizzata dell'acciaio al carbonio definita in termini di questo parametro è descritta Figura 6 in funzione del rapporto tra ioni cloruro e ioni ossidrilici; i dati sono stati interpolati con una legge valida per

potenziali  $E_{1,1st}$  minori o uguali a  $E_{ox}$ , sviluppata in analogia con la legge proposta da Gouda (eq. 1), considerando che il potenziale  $E_{1,1st}$  ha necessariamente un limite inferiore

$$E_{1,1st} - E_{ox} = a \cdot \left( b \cdot \left( \frac{[OH^-]}{[Cl^-]} \right)^n - 1 \right) \quad (\text{eq. 2})$$

L'interpolazione dei dati mediante il metodo dei minimi quadrati ha evidenziato un valore per l'esponente  $n$  prossimo all'unità; si è quindi modificata la relazione imponendo  $n$  unitario, ottenendo per  $a$  e  $b$  i valori rispettivamente di 1.2 e 0.6.

La Figura 7 riporta i valori della variazione di potenziale  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  relativi al secondo ciclo di voltammetria in funzione del rapporto cloruri/ioni ossidrilici. I dati sono stati interpolati con una relazione simile a quella utilizzata per il primo ciclo di voltammetria

$$E_{1,2nd} - E_{ox} = 1.5 \cdot \left( 0.5 \cdot \left( \frac{[OH^-]}{[Cl^-]} \right)^n - 1 \right) \quad (\text{eq. 3})$$

La variazione di potenziale  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  risente della possibilità del provino di ripassarsi durante la fase di scansione catodica del primo ciclo. In assenza d'innesco di corrosione localizzata nel primo ciclo, il secondo ne ripercorre in modo equivalente il tratto passivo. Nei casi in cui durante il primo ciclo si è innescata la corrosione localizzata, nel secondo ciclo, invece, si hanno valori più negativi, indicando una maggiore facilità d'innesco del pitting. Il film rotto e riformatosi durante il primo ciclo è più facilmente aggredibile dai cloruri nel ciclo successivo. Infine, per i punti caratterizzati da un innesco nel primo ciclo già a potenziali molto bassi, nel secondo sono sovrapposti al picco 3 di formazione dell'idrossido ferrico e l'acciaio non mostra più alcun comportamento passivo, ma si scioglie in attività. I corrispondenti valori di  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  diventano molto negati-

vi, molto al di sotto della fascia di dispersione relativa al primo ciclo.

L'aumento marcato della corrente a potenziali inferiori a  $E_{ox}$  nel primo ciclo di voltammetria evidenzia in modo chiaro l'innescò dell'attacco localizzato per pitting; per come è stato definito questo fenomeno avviene per un valore del parametro  $E_{1,1st} - E_{ox}$  inferiore a zero. Imponendo questa condizione nella relazione (eq. 2), con i parametri ottenuti dall'interpolazione dei dati, si ha

$$0.6 \cdot \left( \frac{[OH^-]}{[Cl^-]} \right) - 1 \leq 0 \quad (\text{eq. 4})$$

L'innescò nel primo ciclo avviene per un rapporto critico molare cloruri/ioni ossidrilici superiore a 0.6, in linea con i valori riportati in letteratura per questo rapporto, ottenuto con altri metodi di studio [13-18]. Un valore di poco inferiore, pari a 0.5, si trova considerando i dati riguardanti il secondo ciclo (eq. 3).

### Prove con inibitori

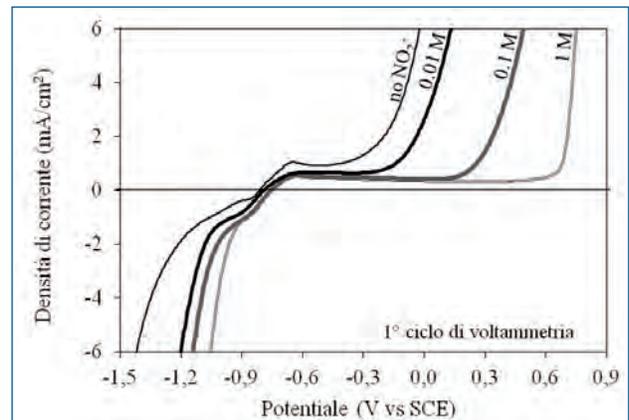
Nelle prove con inibitore di corrosione, si è valutata l'aggiunta di tre sostanze caratterizzate da un diverso comportamento: nitrito di sodio, lattato e aspartato.

Il comportamento elettroattivo del nitrito di sodio si manifesta sulle curve di voltammetria ciclica, in assenza di cloruri, con un aumento della corrente catodica per potenziali inferiori a -1.2 V vs SCE a causa della riduzione del nitrito stesso. Non si osservano invece variazioni rilevanti nell'intervallo di passività.

Nelle soluzioni con cloruri disciolti, gli ioni nitrito innalzano la concentrazione critica per l'innescò della corrosione localizzata. Anche in questo caso, quando la concentrazione di cloruri supera un valore minimo, s'inizia a osservare l'isteresi nella curva di ritorno della voltammetria ciclica, indice d'innescò della corrosione localizzata a potenziali più anodici di quelli per l'evoluzione di ossigeno. Tuttavia, solo per concentrazione ulteriormente più elevate si osserva l'innescò della corrosione localizzata a potenziali  $E_{1,1st}$  inferiori a quello di  $E_{ox}$ . A parità di concentrazione di cloruri,  $E_{1,1st}$  assume un valore tanto minore quanto più è basso il pH; viceversa, cresce con la concentrazione di nitrito, a pari pH e concentrazione di cloruri (Figura 8). Un comportamento simile si ha nel secondo ciclo.

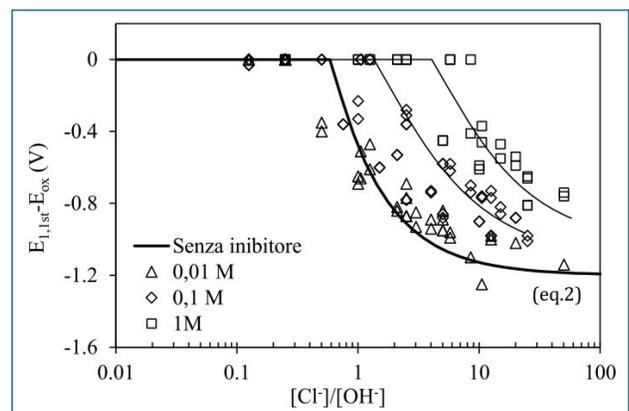
L'effetto sistematico della concentrazione di nitrito nell'inibizione dell'innescò della corrosione localizzata si affianca a quello dell'alcalinità (Figure 9 e 10). Nel primo ciclo, l'azione inizia a essere apprezzabile per concentrazioni di nitrito di 0.01 M: i dati per questa concentrazione si sovrappongono o si dispongono nella parte superiore della fascia di dispersione delle prove senza inibitore. Nel secondo ciclo, per questa concentrazione, il comportamento ricalca in sostanza quello ottenuto nella soluzione senza alcuna aggiunta d'inibitore; occorre, quindi, una concentrazione superiore a questo valore per riformare un film di passività in grado di resistere meglio anche nel secondo ciclo di voltammetria.

L'effetto dell'aggiunta di nitrito non può essere descritto in modo completo in funzione del solo rapporto cloruri/



**Fig. 8 - Effetto della concentrazione di nitrito sull'andamento delle curve del primo ciclo di voltammetria in soluzione satura d'idrossido di calcio, a pH 12.6, con 0.23 M di cloruri (per semplicità è stato omessa la parte di scansione in direzione catodica).**

*Fig. 8 - Effect of nitrite concentration on CV curves in limewater with 0.23 M chlorides addition (the cathodic scan has been omitted for simplicity)*

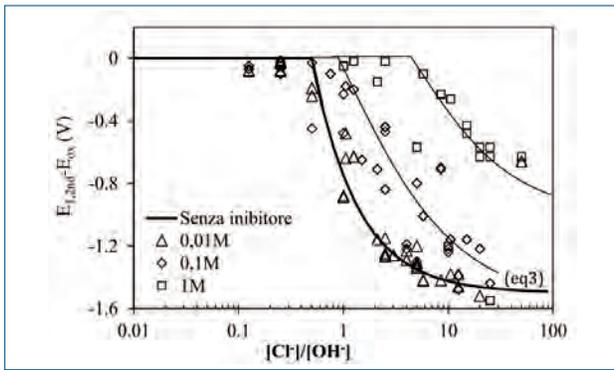


**Fig. 9 - effetto della concentrazione di nitrito e del rapporto cloruro / ossidrilico sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di  $E_{1,1st} - E_{ox}$  rilevato nel 1° ciclo di voltammetria (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).**

*Fig. 9 - Effect of the nitrite concentration on the  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio.  $E_{1,1st} - E_{ox}$  parameter calculated in the first voltammetry cycle (pH values between 12.6 and 13.8)*

nitrito, com'è consuetudine. La relazione appare più complessa: le curve ottenute in soluzioni a differente pH non coincidono se diagrammate in funzione di questo parametro e l'azione di inibizione è maggiore all'aumentare dell'alcalinità.

A differenza del nitrito, il lattato e l'aspartato di sodio non sono sostanze elettroattive e pertanto non modificano, in assenza di cloruri, la voltammetria del ferro. Questa varia per l'aggiunta di cloruri, come già descritto per gli altri casi analizzati in precedenza. Per concentrazioni molto basse,



**Fig. 10 - Effetto della concentrazione di nitrito e del rapporto cloruro / ossidrilico sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  rilevato nel 2° ciclo di voltammetria (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8).**

Fig. 10 - Effect of the nitrite concentration on the  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio.  $E_{1,2nd} - E_{ox}$  parameter calculated in the second voltammetry cycle (pH values between 12.6 and 13.8)

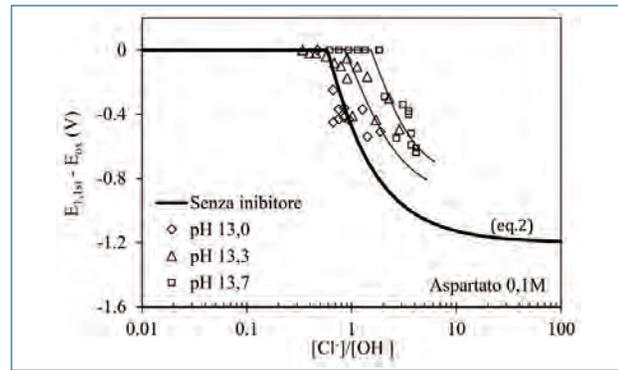
le curve non mostrano alcuna differenza rispetto alle prove in assenza di cloruri; al crescere della concentrazione di questi ioni s'inizia a osservare l'isteresi della curva, per arrivare, poi, all'innesco della corrosione localizzata nel tratto passivo, per potenziali  $E_{1,1st}$  tanto inferiori a  $E_{ox}$  quanto maggiore è la concentrazione di ioni cloruro e minore è il pH della soluzione.

Per queste due sostanze, le prove sono state eseguite a una sola concentrazione. Nelle soluzioni più alcaline tra quelle considerate, l'aggiunta di 0.1 M di aspartato, di una concentrazione quindi 10 volte inferiore a quella massima considerata per il nitrito e di quella del lattato, sembra essere in grado di inibire l'innesco della corrosione localizzata. L'effetto è poco significativo a pH 13, ma aumenta in modo rilevante a pH 13.8, con un effetto che diventa, a questo pH, superiore a quello dei nitriti, a pari concentrazione (Figura 11).

Viceversa, il lattato non modifica in modo significativo l'innesco, in termini di concentrazione critica di cloruro, e i dati possono essere interpolati con la stessa curva utilizzata per i risultati delle prove senza inibitore (Figura 12).

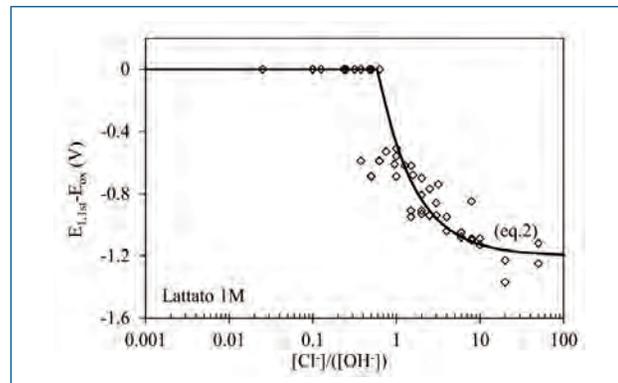
### Meccanismi d'innesco e inibizione

Il meccanismo considerato più probabile per l'innesco della corrosione localizzata si basa sul chemiadsorbimento competitivo, sul film di passività, degli ioni cloruro e idrossile [6]. Al crescere del rapporto molare tra ioni  $Cl^-$  e  $OH^-$  aumenta la probabilità degli ioni  $Cl^-$  di sostituirsi all' $OH^-$  nel film più esterno. Questo promuove la rottura della continuità del film e facilita la formazione di un primo embrione di vaiolatura, nel momento in cui un certo numero di ioni cloruro sostituisce in modo contiguo l'idrossile nel film. A questo punto, se l'alcalinità e l'ossigeno in soluzione non riescono a ripristinare rapidamente l'integrità del film di passività al suo interno, l'embrione può trasformarsi in un



**Fig. 11 - Effetto del pH e del rapporto cloruro / ossidrilico sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria in soluzione con aspartato 0,1 M. Effetto sul parametro di  $E_{1,1st} - E_{ox}$  rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione delle prove senza inibitore (eq. 2) di voltammetria.**

Fig. 11 - Effect of pH value and  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio on the susceptibility to localized corrosion in presence of 0.1 M sodium aspartate.  $E_{1,1st} - E_{ox}$  parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by the eq.2.

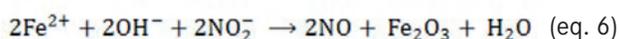
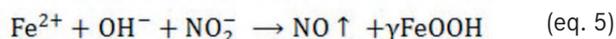


**Fig. 12 - Effetto del rapporto ioni cloruro, alcalinità sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria in soluzione con lattato 1 M. Effetto sul parametro di  $E_{1,1st} - E_{ox}$  rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione delle prove senza inibitore (eq. 2) (soluzioni alcaline a pH 13-13.8).**

Fig. 12 - Effect of pH value and  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio on the susceptibility to localized corrosion in presence of 1M sodium lactate.  $E_{1,1st} - E_{ox}$  parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by the eq.2. (pH values between 13 and 13.8)

pit stabile, in grado di crescere. Si avvia, quindi, il meccanismo della cella occlusa che progressivamente riduce la probabilità di ripassivazione delle superfici interne al pit man mano che modifica l'ambiente all'interno di questo. La concorrenza tra ioni cloruro e idrossile per l'occupazione dei siti di adsorbimento sulla superficie del film è sintetizzata dal rapporto tra le loro concentrazioni. I nitriti possono avere una duplice azione sulla corrosione

localizzata. L'azione protettiva dipende dalla concentrazione degli ioni aggressivi [43] e, qualora venga usata una quantità insufficiente rispetto al livello di cloruri, si può avere un aumento della severità dell'attacco per pitting anziché prevenirlo [44]. L'azione degli ioni nitrito nel contrastare l'innesco del pit può essere spiegata attraverso la loro capacità di promuovere lo sviluppo di una patina di ossido più protettivo e un aumento della velocità di ripassivazione delle aree nell'embrione di pit, che ricostruisce il film protettivo dove è venuto a mancare, secondo le reazioni [4, 20, 21, 45, 46].



Queste reazioni sono molto più rapide del processo che tende ad allontanare dalla superficie gli ioni ferrosi, tramite la formazione di uno ione complesso con i cloruri [9]



Secondo Valcarce [6] la presenza degli ioni nitrito favorisce il processo di ossidazione del  $\text{Fe}^{(II)}$  a  $\text{FeOOH}$  all'interno del pit. Garcés et al. sottolineano come l'azione di inibizione degli ioni nitrito sulla propagazione del pit è efficace solo all'inizio del processo di propagazione, quando l'acidificazione all'interno della cella occlusa non ha portato il pH a valori troppo bassi. Per valori elevati di acidificazione, invece, non si ha nessun effetto d'inibizione [47, 48].

In accordo con la teoria hard-soft di R.G.Pearson (HSAB), Yamaguchi [49] sostiene che all'interno del pit il metallo nudo agisca da acido debole, legandosi preferenzialmente con le basi deboli, mentre il metallo ossidato, sulla superficie dell'ossido, funge da acido forte con maggior affinità per le basi forti. Secondo Valcarce [6], il nitrito può agire come una base debole che, per chemiadsorbimento sul substrato di ferro nudo, sposta gli ioni cloruro all'interno dell'embrione di pit facilitando la ripassivazione.

Gli ioni nitrito promuovono, quindi, la formazione di uno strato passivo stabile, cooperando con gli ioni idrossili. Secondo le reazioni (eq. 5-8), per ogni ione cloruro necessario a portare in soluzione il  $\text{Fe}^{(II)}$  come complesso  $\text{FeCl}^+$ , occorrono uno ione idrossile e uno ione nitrito. È pensabile quindi che gli ioni idrossile e nitrito diano un contributo additivo nel determinare il rapporto tra gli ioni aggressivi (cloruro) e quelli passivanti (idrossili + nitrito).

In accordo a questa ipotesi, i dati ottenuti nelle soluzioni con aggiunta di nitriti sono stati interpolati con una legge derivata dalla relazione (eq. 2), modificata aggiungendo agli ioni ossidrilici la concentrazione degli ioni nitrito per un coefficiente  $f^*$

$$E_{1,1st} - E_{ox} = 1.2 \cdot \left[ 0.6 \cdot \left( \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]} + f^* \cdot \frac{[\text{NO}_2^-]}{[\text{Cl}^-]} \right) - 1 \right] \quad (\text{eq. 9})$$

Dall'interpolazione dei dati sperimentali ottenuti (Figura 13), si è stimato un valore di  $f^*$  per il nitrito pari a 0.84

per il primo ciclo e di 1.2 per il secondo ciclo, in ogni caso prossimi all'unità. In realtà, si può ottenere una migliore interpolazione dei dati sperimentali assumendo come esponente  $n$  della (eq. 2), dalla quale deriva la (eq. 9), un valore intorno 0.5; tuttavia, per permettere un confronto più immediato tra le sostanze studiate, si è deciso di mantenere costante l'espressione della curva interpolatrice, che in ogni caso permette una ragionevole interpretazione delle curve sperimentali. Il parametro  $f$  può essere considerato una valutazione dell'effetto dell'inibitore, paragonato all'azione protettiva dell'alcalinità.

Dalla (eq. 9), si può derivare, per il primo ciclo, un'espressione per il rapporto critico cloruri/nitrito che considera anche l'effetto del pH

$$\frac{[\text{Cl}^-]}{[\text{NO}_2^-]} = \frac{0.84}{1.7 - \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Cl}^-]}} \quad (\text{eq. 10})$$

Considerando i valori usuali di pH della soluzione dei pori del calcestruzzo e le concentrazioni di cloruro di riferimento per i nitriti, questa relazione indica un rapporto minimo cloruri/nitrito compreso tra 0.6 e 1.2, in linea con i valori riportati in letteratura [20, 23, 24].

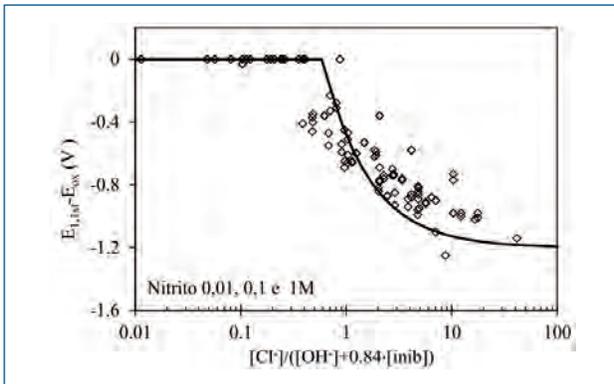
La relazione (eq. 9) è stata considerata anche per l'interpolazione dei risultati delle prove sulle altre due sostanze organiche considerate nella sperimentazione. Mentre per il lattato è immediato dedurre un fattore  $f^*$  prossimo a zero (Figura 12) l'interpolazione sull'aspartato evidenzia valori sensibilmente crescenti del parametro  $f^*$  oltre pH 13 (Figura 14 e Figura 15), raggiungendo, a pH 13.8, un valore 10 volte superiore a quello stimato per il nitrito.

Secondo Ormellese et al. [50] i sali degli acidi organici possono agire da inibitori di corrosione in soluzione simulante l'umidità dei pori del calcestruzzo per adsorbimento del gruppo carbossilato sulla superficie del metallo, attraverso la carica delocalizzata dei due atomi di ossigeno del gruppo carbossilico. Questo è favorito dalla presenza di gruppi elettron-donatori, come il gruppo idrossilico dell'acido lattico o amminico dell'acido aspartico, mentre è sfavorito da gruppi elettron-attrattori.

L'acido lattico ha una costante di dissociazione simile a quella dell'acido nitroso ( $1.4 \cdot 10^{-4}$  contro  $7.1 \cdot 10^{-4}$ ), a differenza del cloruro che è invece una base di un acido molto forte. Gli ioni nitrito e lattato dovrebbero quindi avere maggiore affinità ad adsorbirsi sul metallo nudo all'interno del pit, piuttosto che sulla base forte costituita dal film di passività.

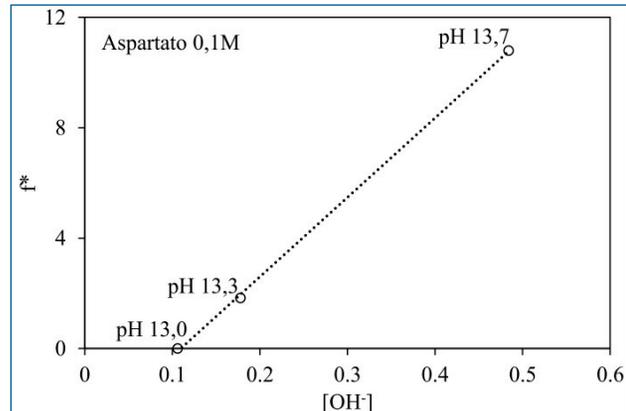
Inoltre, lo ione lattato ha dimensioni molto superiori all'ossidrilico e, oltre all'effetto sterico, è molto improbabile che due ioni lattato si adsorbano su siti limitrofi, a causa della repulsione laterale dei loro sostituenti.

Il lattato non sembra quindi potersi adsorbire in modo efficace sul film e impedire la formazione dell'embrione di pit. E questo può spiegare il comportamento osservato nelle prove di voltammetria eseguite. Tuttavia, il comportamento appare più complesso alla luce dei risultati ottenuti in precedenza [26, 27] che hanno dimostrato come l'aggiunta



**Fig. 13 - Effetto del rapporto ioni cloruro, alcalinità e concentrazione di nitrito sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria. Effetto sul parametro di  $E_{1,1st} - E_{ox}$  rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione mediante la relazione (eq. 8) (soluzioni alcaline a pH 12.6-13.8, concentrazione di nitrito tra 0.01 e 1 M).**

Fig. 13 - Effect of the  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio and nitrite concentration on the susceptibility to localized corrosion.  $E_{1,1st} - E_{ox}$  parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by eq.8. (pH values between 12.6 and 13.8 and nitrite concentration between 0.01 and 1 M)



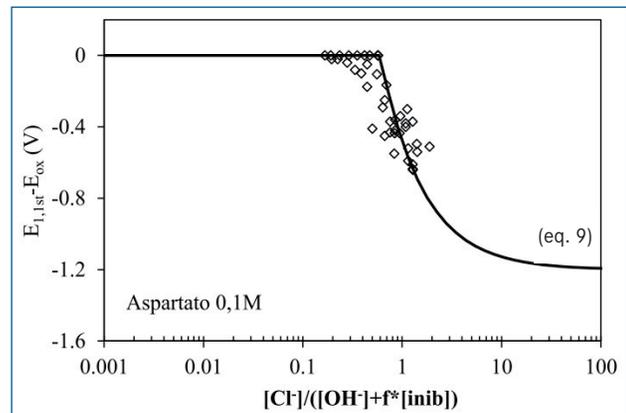
**Fig. 14 - Effetto del pH sulla capacità di inibizione dell'aspartato. Variazione del parametro  $f^*$ .**

Fig. 14 - Effect of pH on the inhibition efficiency of aspartate determined by  $f^*$  parameter

di lattato diminuisce l'entità della corrosione dell'acciaio al carbonio in prove di lungo periodo, basate su misure di perdita di peso in soluzioni alcaline e monitoraggio della corrosione delle armature in provini di calcestruzzo con aggiunta di cloruri. In queste prove, la fase di propagazione della corrosione localizzata ha un peso maggiore, considerata la loro durata, paragonata a quella delle rapidissime prove di voltammetria ciclica adottate in questo lavoro che, essendo estremamente rapide non, ne tengono conto [26, 27].

Viceversa, l'acido aspartico è un acido bicarbossilico, con una costante di prima dissociazione elevata,  $10^{-2}$ , mentre la seconda dissociazione è molto debole ( $1.26 \cdot 10^{-10}$ ). Grazie alle due costanti, può adsorbirsi, quindi, sia sull'ossido sia sul metallo; inoltre, può adsorbirsi con una configurazione ad anello che respinge, per effetto sterico, i cloruri. Le proprietà dell'aspartato come inibitore della dissoluzione del ferro sono state studiate da Kalota e Silverman [51] in soluzioni acide e alcaline, con pH inferiori a quelli propri del calcestruzzo. L'azione di inibizione è stata associata da questi autori alla completa dissociazione dell'acido, a pH superiori a 10, dove la presenza di aspartato promuove la formazione del film di passività, bloccando la corrosione generalizzata. A pH inferiori, l'acido aspartico può invece stimolare la corrosione del ferro dando luogo a complessi con il metallo.

I risultati di questa sperimentazione sottolineano come l'efficacia dello ione aspartato nel contrastare l'innesco della corrosione localizzata da cloruri aumenti al crescere del pH, anche per valori di pH maggiori di quelli di completa dissociazione dell'acido organico. Una possibile ipotesi a questo riguardo è che un alto pH della soluzione tenda a contrastare maggiormente l'acidificazione delle zone dove



**Fig. 15 - Effetto del rapporto ioni cloruro, alcalinità sulla suscettibilità alla corrosione localizzata nelle prove di voltammetria in soluzione con lattato 1 M. Effetto sul parametro di  $E_{1,1st} - E_{ox}$  rilevato nel 1° ciclo e curva di interpolazione (eq. 9) (soluzioni alcaline a pH 13-13.7).**

Fig. 15 - Effect of the  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio on the susceptibility to localized corrosion in presence of 1M aspartate.  $E_{1,1st} - E_{ox}$  parameter calculated in the first CV cycle and fitting curve calculated by eq.9. (pH values between 13 and 13.7)

si ha la formazione di un embrione di pit; questo rende meno probabile lo spostamento repentino locale del pH al di sotto del valore di stabilità dello ione aspartato, sostenendone quindi la capacità inibente.

## CONCLUSIONI

L'articolo descrive i risultati di un lavoro sperimentale svolto mediante la tecnica di voltammetria ciclica, orientato allo studio della corrosione localizzata da cloruri, in soluzioni alcaline rappresentative della soluzione nei pori del

calcestruzzo, e alla valutazione dell'efficacia di tre inibitori di corrosione, uno a base di nitrito e due inibitori organici, lattato e aspartato di sodio. I risultati hanno confermato l'efficacia della voltammetria ciclica nella valutazione delle condizioni critiche d'innescio della corrosione localizzata. A questo proposito sono stati individuati due potenziali caratteristici della curva di voltammetria,  $E_{1,1st}$  e  $E_{1,2nd}$ , come indici di suscettibilità per l'innescio. Mediante tali indici, si è potuto valutare la soglia critica per l'innescio della corrosione localizzata in termini di rapporto critico molare  $[Cl^-] / [OH^-]$ . In assenza d'inibitore, la probabilità d'innescio è bassa per un valore del rapporto inferiore a 0.6. In presenza di nitrito, la condizione critica per l'innescio è innalzata per l'effetto di questi ioni che si aggiunge a quello dell'alcalinità. L'effetto è sostanzialmente equivalente tra gli ioni nitrito e ossidrilico. Tale effetto è stato quantificato tramite l'introduzione di un parametro  $f^*$  che descrive l'efficacia dell'inibitore rapportato a quello dell'alcalinità. Valori unitari si hanno per il nitrito, che conferma l'efficacia sull'innescio del pitting di questa sostanza. Per l'aspartato, si sono stimati valori progressivamente crescenti da pH 13 a 13.8, raggiungendo livelli superiori a quello dei nitriti, a parità di concentrazione.

Rispetto a questo, il lattato di sodio mostrato una scarsa capacità di inibire l'innescio, per cui l'azione d'inibizione, riscontrata in precedenti prove di lungo periodo, sembra essere connessa soprattutto a un effetto sulla propagazione della corrosione localizzata.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Yunovich, N. Thompson, T. Balvados and L. Lave, "Highway Bridge", in *Corrosion Cost and Preventive Strategies in United States - Report No. FHWA-RD-01-156*, Federal Highway Administration, 2001.
- [2] V. S. Sastri, *Corrosion inhibitors: principles and applications*, John Wiley & Sons, 1998.
- [3] B. Elsener, "Corrosion Inhibitors for Steel in Concrete", State of the Art Report, EFC Publications, vol. 35, 2001.
- [4] T. A. Söylev and M. G. Richardson, "Corrosion inhibitors for steel in concrete: state-of-the-art report", *Construction and Building Materials*, vol. 22, pp. 609-622, 2008.
- [5] M. Ormellese, M. Berra, F. Bolzoni and T. Pastore, "Corrosion inhibitors for chlorides induced", *Cement and Concrete Research*, vol. 36, p. 536, 2006.
- [6] M. B. Valcarce and M. Vázquez, "Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: the effect of chloride and nitrite ions", *Electrochimica Acta*, vol. 53, pp. 5007-5015, 2008.
- [7] M. Collepardi, R. Fratesi, G. Moriconi, V. Corradetti and L. Coppola, "Use of nitrite salt as corrosion inhibitor admixtures in reinforced concrete structures immersed in sea-water", in *Proc. of the Int.RILEM Symp. on Admixtures for concrete*, Barcellona, Vazquez, Ed., London, Chapman and Hall, 1990, p. 279-288.
- [8] N. Berke and A. Rosenberg, "Calcium Nitrite inhibitor in Concrete", in *Proceedings of the International RILEM Symposium, Admixture for Concrete Improvement of Properties*, E. Vázquez, Ed., London, Chapman and Hall, 1990, pp. 297-315.
- [9] U. Angst, B. Elsener, C. K. Larsen and Ø. Vennesland, "Critical chloride content in reinforced concrete - A review", *Cement and Concrete Research*, vol. 39, p. 1122-1138, 2009.
- [10] U. Angst e Ø. Vennesland, "Critical chloride content in reinforced concrete", in *Concrete repair, rehabilitation and retrofitting II*, A. e. al., A cura di, London, Taylor & Francis Group, 2009, pp. 311-317.
- [11] C. L. Page, "Mechanism of corrosion protection in reinforced concrete marine structures", *Nature*, vol. 258, pp. 514-515, 1975.
- [12] L. Bertolini, F. Bolzoni, T. Pastore and P. Pedferri, "Stainless Steel Behaviour in Simulated Concrete Pore Solution", *British Corrosion Journal*, vol. 31, no. 3, pp. 218-222, 1996.
- [13] D. A. Hausmann, "Steel corrosion in concrete - how does it occur? ", *Material Protection*, vol. 6, no. 11, pp. 19-23, 1967.
- [14] V. K. Gouda, "Corrosion and inhibition of reinforcing steel: 1. Immersed in alkaline solution", *British Corrosion Journal*, vol. 5, no. 5, pp. 198-203, 1970.
- [15] S. Goni and C. Andrade, "Synthetic Concrete Pore Solution Chemistry and Rebar Corrosion Rate in the Presence of Chlorides", *Cement and Concrete Research*, vol. 20, pp. 525-539, 1990.
- [16] S. Diamond, "Chloride concentrations in concrete pore solutions resulting from calcium and sodium chloride admixtures", *Cement and Concrete Aggregate*, vol. 8, no. 2, pp. 97-102, 1986.
- [17] T. Yonezawa, V. Ashworth and R. P. M. Procter, "Pore Solution Composition and Chloride Effects on the Corrosion of Steel in Concrete", *Corrosion*, vol. 44, no. 7, pp. 489-499, 1988.
- [18] M. Alonso and M. Sanchez, "Analysis of the variability of chloride threshold values in the literature", *Materials and Corrosion*, vol. 60, no. 8, pp. 631-637, 2009.
- [19] G. K. Glass and N. R. Buenfeld, "The presentation of the chloride threshold level for corrosion of steel in concrete", *Corrosion Science*, vol. 39, no. 5, pp. 1001-1013, 1997.
- [20] N. S. Berke, F. Gianetti, P. G. Tourney and Z. G. Matta, "The use of calcium nitrite corrosion inhibitor to improve the durability of reinforced concrete in the Arabian Gulf", in *Deterioration and repair of reinforced concrete in the Arabian Gulf*, Vol. II, G. L. MacMillan, Ed., Bahrain, BSE, 1993, pp. 873-885.
- [21] M. Tullmin, L. Mammoliti, R. Sohdi, C. M. Hansson and B. Hope B., "The passivation of reinforcing steel exposed to synthetic pore solution and the effect of calcium nitrite corrosion inhibitor", *Cement Concrete and Aggregate*, vol. 17, no. 2, p. 134-144, 1995.
- [22] F. Gianetti, "Corrosion Inhibitor", *Concrete Engineering International*, no. 3,4, pp. 2-10, 1998.
- [23] J. A. Gonzalez, E. Ramirez and A. Bautista, "Protection of steel embedded in chloride-containing concrete by means of inhibitors", *Cement and Concrete Research*, vol. 28, no. 4, p. 577-589, 1998.
- [24] C. Andrade, C. Alonso and J. Gonzales, "Some Laboratory Experiments in inhibitor effect of sodium nitrite on reinforcement corrosion", *Cement, Concrete and Aggregates*, vol. 8, no. 2, pp. 110-116, 1986.
- [25] J. Tritthart and P. F. G. Banfill, "Nitrite binding in cement", *Cemento and Concrete Research*, vol. 31, no. 7, pp. 1093-1100, 2001.
- [26] M. Cabrini and T. Pastore, "Effect of chemical substances on localized corrosion of steel in alkaline environments and concrete" in "Frontiers in Corrosion Science and Technology", *Proceedings of 15th International Corrosion Congress, Granada, September 22 - 27, 2002*, Red Hook, NY, Curran Associated, 2002, pp. 2481-2488.
- [27] T. Pastore, M. Cabrini, L. Coppola, S. Lorenzi, P. Marcassoli e A. Buoso, "Evaluation of the corrosion inhibition of salts of organic acids in alkaline solutions and chloride contaminated concrete", *Materials and Corrosion*, vol. 62, n. 2, pp. 187-195, 2011.
- [28] C. Monticelli, A. Frignani and G. Trabaneli, "Corrosion inhibition of steel in chloride-containing alkaline solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 32, pp. 527-535, 2002.
- [29] C. Monticelli, A. Frignani and G. Trabaneli, "A study of corrosion inhibitors for concrete application", *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 635-642, 2000.
- [30] M. Sánchez, J. Gregori, M. C. Alonso, J. J. García-Jareño e F. Vincente, "Anodic growth of passive layers on steel rebars in an alkaline medium simulating the concrete pores", *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 47-53, 2006.
- [31] J. Feis, H. W. Pickering and K. Osseo Asare, "Interpretation of impedance data for reinforced steel in alkaline solution containing chlorides and acetate", *Electrochimica Acta*, vol. 43, no. 12-13, pp. 1921-1929, 1988.
- [32] S. Joiret, M. Keddah, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. Rangel and H. Takenouti, "Use of EIS, ring disk electrode, EQCM and Raman Spectroscopy to study the film oxides formed on iron in 1M NaOH", *Cement & Concrete Composites*, vol. 24, p. 7-15, 2002.
- [33] C. Andrade, M. Keddah, X. R. Nóvoa, M. C. Pérez, C. M. Rangel and H. Takenouti, "Electrochemical behavior of steel rebars in concrete: influence of environmental factors and cement chemistry", *Electrochimica Acta*, vol. 46, pp. 3905-3912, 2001.
- [34] F. R. Foulkes and P. McGrath, "A rapid cyclic voltammetry method for studying cement factors affecting the corrosion of reinforced concrete", *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 873-883, 1999.
- [35] L. Öjefors, "SEM Studies of Discharge Products from Alkaline Iron Electrodes", *Journal of Electrochemical Society*, vol. 123, no. 11, pp. 1691-1699, 1976.

- [36] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 24, no. 4, pp. 395-403, 1979.
- [37] R. S. Schrebler Guzmán, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "The voltammetric detection of intermediate electrochemical processes related to iron in alkaline aqueous solutions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 11, no. 5, pp. 551-559, 1981.
- [38] O. A. Albani, J. O. Zerbino, J. R. Vilche and A. J. Arvia, "A comparative electrochemical and ellipsometric study of iron electrodes in different alkaline electrolytes", *Electrochimica Acta*, vol. 31, no. 11, pp. 1403-1411, 1986.
- [39] J. T. Hinatsu, W. F. Graydon and F. R. Foulkes, "Voltammetric behaviour of iron in cement II: effect of sodium chloride and corrosion inhibitor additions", *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 20, no. 5, pp. 841-847, 1990.
- [40] L. Freire, X. R. Nóvoa, M. F. Montemor and M. J. Carmizim, "Study of passive film formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 114, pp. 962-972, 2009.
- [41] M. F. Montemor, A. M. P. Simões and M. G. S. Ferreira, "Chloride-induced corrosion of reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques", *Cement and Concrete Composites*, vol. 25, pp. 491-502, 2003.
- [42] S. Trasatti, "Oxygen Evolution", in *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Vol.2, J. Garcke, C. Dyer, P. Moseley, Z. Ogumi, D. Rand and B. Scrosati, Eds., Amsterdam, Elsevier, 2009, pp. 49-55.
- [43] O. De Rincón, O. Pérez, E. Paredes, Y. Caldera, C. Urdaneta and I. Sandoval, "Long-term performance of ZnO as a rebar corrosion inhibitor", *Cement Concrete Composites*, vol. 24, pp. 869-881, 2002.
- [44] ACI Committee 212, "Chemical Admixtures for concrete", *ACI Material Journal*, vol. 86, no. 3, pp. 297-327, 1989.
- [45] C. Page, V. T. Ngala and M. M. Page, "Corrosion Inhibitors in Concrete repair system", *Magazine of Concrete Research*, vol. 52, no. 1, pp. 25-37, 2000.
- [46] C. Page, "Aspect of the performance of corrosion inhibitors applied to reinforced concrete", in *Proceedings of the ninth european symposium on corrosion inhibitors*, Ferrara, 2000.
- [47] P. Garcés, P. Saura, A. Méndez, E. Zornoza and C. Andrade, "Effect of nitrite in corrosion of reinforcing steel in neutral and acid solutions simulating the electrolytic environments of micropores of concrete in the propagation period", *Corrosion Science*, vol. 50, pp. 498-509, 2008.
- [48] V. Ngala, C. Page and M. Page, "Corrosion Inhibitor system for remedial treatment of reinforced concrete. Part 1: calcium nitrite", *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 2073-2087, 2002.
- [49] M. Yamaguchi, H. Nishihara and K. Aramaki, "The inhibition of pit growth on a iron surface in a borate buffer solution containing chloride ion by inhibitors classified as soft bases in the HSAB principle", *Corrosion Science*, vol. 37, no. 4, pp. 571-585, 1995.
- [50] M. Ormellese, L. Lazzari, S. Goidanich, G. Fumagalli and A. Brenna, "A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete", *Corrosion Science*, vol. 51, pp. 2959-2968, 2009.
- [51] D. J. Kalota and D. C. Silverman, "Behavior of Aspartic Acid as a Corrosion Inhibitor for Steel", *Corrosion*, vol. 50, no. 2, pp. 138-145, 1994.

## Study of localized corrosion of steel reinforcement in inhibited Alkaline solutions

**Keywords:** Reinforced concrete - Localized corrosion - Critical chloride content - Inhibitor

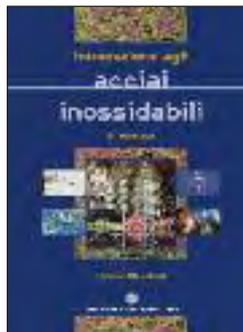
The paper is oriented to the study of chlorides corrosion of carbon steel in simulating alkaline concrete pore solutions. Cyclic voltammeteries (CV) were performed in order to evaluate the influence of pH, in the range of 12.6-13.8, on the inhibiting properties of nitrite and anions of two organic acid, lactate and aspartate, on localized corrosion initiation. The results confirm that the corrosion resistance of steel in solutions with the same pH of concrete is strictly dependent upon the chlorides-alkalinity ratio (Figures 6, 7). The inhibitors showed an additive contribute to alkalinity with different weight for the three substances considered during testing.

The CV tests were performed in aerated solutions at room temperature on disk specimens machined from a carbon steel bar, with an exposed surface of 0.67 cm<sup>2</sup>. Disk electrode (RDE) rotating at 2500 rpm was employed for reducing the effect of diffusion. The test was performed after conditioning of the working electrode at -1 V vs SCE for 60 s, re-equilibration for 15 s and two polarization cycles between -1.7 and + 1 V vs SCE at 50 mV / s scan rate.

Before test, the specimen was passivated in the test solution for 72 hours to grant the formation of a stable protective layer on the steel surface without chloride addition. The inhibitors were added into the passivation solution before the immersion of specimen, at different concentrations, 0.01, 0.1 and 1 M for sodium nitrite, 1 M for sodium lactate and 0.1 M for sodium aspartate. Two characteristic potentials related to pitting initiation susceptibility,  $E_{1,1st}$  and  $E_{1,2nd}$ , were derived by the first and the second CV cycle, respectively (Figures 1, 3, 4, 5). The results confirm that the critical threshold for localized corrosion initiation can be expressed as a function of a critical  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio; the probability of pitting initiation is low in the case of  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio lower than 0.6 (eqs. 1-4). The nitrite addition causes an increment in the critical  $[Cl^-] / [OH^-]$  ratio (Figure 8-10) that can be quantified by introducing an efficiency parameter  $f^*$  (eq. 9; Figure 13). This parameter defines the effectiveness of the inhibitor compared to alkalinity. It is about one for nitrite ions. Thus, nitrite ions show an inhibition of corrosion initiation similar to that of hydroxyl ions. For aspartate ions (Figure 11),  $f^*$  depends upon pH (Figures 14, 15); above 12.6, the higher the pH, the higher the  $f^*$  was noticed. At pH equal to 13.8, the aspartate showed a  $f^*$  value higher than nitrites at the same concentration.

Sodium lactate showed an almost nil  $f^*$  parameter, denoting a negligible inhibition on pit initiation (Figure 12). Thus, the positive effect observed during previous long-term tests on concrete specimens should be ascribed to an effect on the propagation phase rather than initiation of the localized corrosion.

# Le pubblicazioni



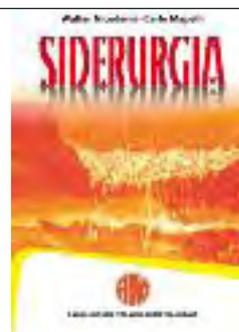
**INTRODUZIONE  
AGLI ACCIAI  
INOSSIDABILI**  
W. Nicodemi - II edizione  
Euro 37,00

**IL DIAGRAMMA  
DI STATO FE-C  
E LE CURVE TT**  
L. Matteoli - VI edizione  
Euro 21,00



**MANUALE  
DELLA DIFETTOLOGIA  
NEI GETTI  
PRESSOCOLATI**  
E. Gariboldi F. Bonollo  
P. Parona  
Euro 70,00

**SIDERURGIA**  
W. Nicodemi - C. Mapelli  
Euro 46,00



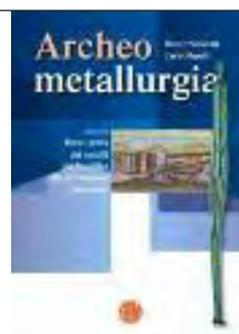
**TENACITÀ  
E RESISTENZA  
A FATICA DELLE LEGHE  
METALLICHE**  
R. Donnini, R. Montanari,  
M. Vedani  
Euro 35,00

**PROGETTUALITÀ E  
CORROSIONE**  
G. Salvago, M. Bestetti  
Euro 15,00



**CORROSIONE  
E PROTEZIONE  
DEI METALLI**  
F. Mazza, G. Bianchi  
III edizione  
Euro 34,00

**ARCHEOMETALLURGIA**  
W. Nicodemi - C. Mapelli  
Euro 27,00



**SOLIDIFICAZIONE**  
A cura di M. Baricco  
e R. Montanari  
Euro 30,00

**L'INCERTEZZA E IL  
CAOS NEI LABORATORI**  
G. Stella - F. Falcioni  
Euro 13,00



# Impieghi della tomografia computerizzata rX a fuoco variabile e della termografia attiva ad infrarossi in settori di interesse metallurgico

L. Bonaccorsi, F. Garescì, F. Giacobbe, F. Freni, F. Mantineo, R. Montanini, A. Sili

*La tomografia industriale a raggi X e la termografia attiva ad infrarossi sono tecniche per immagini molto promettenti per il controllo non distruttivo di manufatti industriali. Nel presente lavoro sono state effettuate indagini tomografiche e termografiche in campi di interesse per applicazioni metallurgiche, come lo studio della porosità di schiume metalliche e la ricerca di difetti in giunti saldati o in manufatti di forma complessa.*

*Le applicazioni sperimentali del metodo tomografico sono state condotte mediante una stazione computerizzata a raggi X, caratterizzata da diametro dello spot focale variabile nel range macro/microfocus e con tensione massima di accelerazione di 225 kV, che ha consentito di effettuare la ricostruzione 3D del volume del campione in osservazione e di ricavare immagini di sezioni in 2D. La possibilità di variare le dimensioni dello spot focale è utile per incrementare la risoluzione spaziale della regione di interesse, una volta che il difetto è stato individuato. Le indagini termografiche sono state effettuate utilizzando la tecnica "lock-in", previa eccitazione del componente con una sorgente acustica ad alta frequenza (15-25 kHz). Tale tecnica consente di ottenere un riscaldamento selettivo del difetto per effetto dei fenomeni dissipativi responsabili della conversione di energia meccanica in energia termica in corrispondenza della discontinuità interna.*

**Parole chiave:** Difettologia - Prove non distruttive - Acciaio - Ghisa - Alluminio e leghe

## INTRODUZIONE

L'uso di immagini è uno dei metodi più diretti per la visualizzazione e l'elaborazione di informazioni relative ad oggetti reali. La tomografia industriale rX e la termografia attiva ad infrarossi sono tecniche molto promettenti per il controllo non distruttivo di manufatti industriali.

Nel campo della metrologia dimensionale la tomografia industriale apre nuove prospettive per l'individuazione di difetti e la misura delle caratteristiche volumetriche di parti complesse, non altrimenti accessibili con i metodi tradizionali fondati sulla scansione ottica delle superfici o sull'impiego di macchine a misura di coordinate.

La tecnica tomografica rX è basata sulla scansione di un campione in rotazione attorno ad un asse con un fascio di raggi X e sull'acquisizione del fascio trasmesso. Un opportuno algoritmo matematico permette di ricostruire il volume dell'oggetto e di ottenere immagini tridimensionali e bidimensionali che possono essere visualizzate ed analizzate con metodi diversi.

La tomografia computerizzata (CT) restituisce in forma digitale il volume di parti anche non accessibili, consentendo di valutare la rispondenza di un dato manufatto con il disegno di progetto e/o di localizzare l'eventuale presenza di difetti ed anomalie. Naturalmente il tipo di materiale ha un ruolo fondamentale sulle possibilità di applicazione di tale tecnica e sui limiti imposti circa le dimensioni o gli spessori massimi dell'oggetto osservabile.

Attualmente è disponibile un'ampia gamma di apparati tomografici per applicazioni industriali che vanno da sistemi dotati di acceleratori lineari [1], in grado di attraversare pareti di acciaio con spessori fino a 300 mm, a sistemi ottici per lo studio di componenti microelettronici [2].

Grazie alla messa a punto di sistemi a raggi X con elevato potere risolutivo, la tomografia computerizzata trova largo impiego nel campo dei controlli non distruttivi [3] e nello studio di materiali porosi quali le schiume metalliche [4]. La CT rappresenta inoltre un valido sistema per sviluppi ed

**L. Bonaccorsi, F. Garescì, F. Freni, F. Mantineo,  
R. Montanini, A. Sili**

*Dipartimento Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali  
Università di Messina  
Contrada di Dio, 98166 Sant'Agata, Messina - Italy*

**F. Giacobbe**

*INAIL Settore Ricerca, Certificazione e Verifica -  
Dipartimento Territoriale di Messina*

applicazioni di reverse engineering [5].

Negli ultimi anni la termografia attiva ad infrarossi è stata riconosciuta come un valido strumento nel settore dei controlli non distruttivi per individuare cricche o altre tipologie di difetti in manufatti metallici o di altro materiale [6]. Le tecniche di termografia attiva [7] sfruttano il transitorio termico generato da una sorgente di stimolazione esterna allo scopo di rilevare le discontinuità interne presenti nel materiale; queste, infatti, perturbano il fronte termico indotto nel materiale, determinando una anomalia nella distribuzione superficiale di temperatura misurata dalla termocamera ad infrarossi [8].

In precedenti lavori sono state sperimentate applicazioni della CT [9] e sono state messe a punto tecniche di termografia attiva ad infrarossi per la determinazione di difetti sub-superficiali non individuabili attraverso i metodi convenzionali che utilizzano liquidi penetranti [10].

Nel presente lavoro sono riportati i risultati di indagini tomografiche e termografiche in settori di interesse metallurgico, come lo studio di materiali porosi quali le schiume metalliche e la ricerca di difetti in giunti saldati o in provini e componenti industriali di forma complessa.

## METODI SPERIMENTALI

### Osservazioni tomografiche

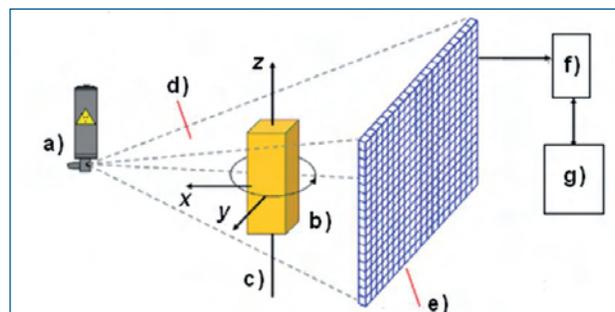
Alla base del metodo tomografico vi è l'acquisizione di segnali radiografici relativi a più sezioni di un oggetto e la ricostruzione digitale del suo volume. Il termine tomografia è quindi esplicativo del metodo, derivando dalle parole greche "tomos" (sezionare) e "graphein" (scrivere).

L'oggetto in esame è posto su un piatto in rotazione attorno ad un asse verticale, mentre sia la sorgente che il rivelatore dei raggi X trasmessi attraverso l'oggetto sono fissi (fig. 1).

L'intensità della radiazione trasmessa, che dipende dallo spessore e della densità del campione, è misurata da un detector (pannello piano). La proiezione di ciascun punto dell'oggetto nel piano, a seguito di una rotazione completa, costituisce il cosiddetto sinogramma (fig. 2).

La successiva ricostruzione tridimensionale dell'oggetto viene effettuata attraverso algoritmi di calcolo [11], sviluppati a partire dai primi studi di J. Radon sui metodi matematici di ricostruzione di una funzione da dati relativi alle sue proiezioni [12]. L'oggetto in esame viene quindi restituito, grazie allo sviluppo di opportuni software, sotto forma di immagini delle sue sezioni o ricostruito in un modello tridimensionale in scala di grigi, detto tomogramma (Fig. 3). Il volume complessivo rappresentato dal tomogramma consiste in sotto-elementi di volume (voxels).

Al fine di ottenere un'accurata ricostruzione volumetrica dell'oggetto in esame, vi sono due condizioni da rispettare: a) durante tutta la rotazione l'oggetto deve rimanere all'interno del cono della radiazione; b) la geometria dell'oggetto deve essere tale da consentire, in relazione al materiale, la piena penetrazione dei raggi X durante tutta la rotazione. La prima condizione è correlata alla geometria di lavoro



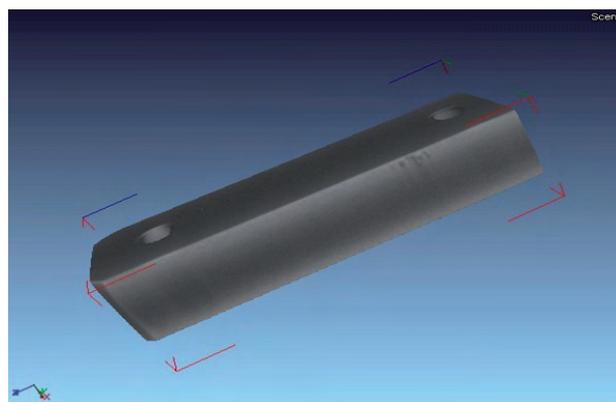
**Fig. 1 - Setup di un sistema tomografico: a) sorgente di raggi X, b) campione, c) asse di rotazione del campione, d) fascio conico della radiazione emessa, e) pannello rivelatore piano, f) dispositivo di acquisizione, g) dispositivo per la ricostruzione dell'immagine.**

*Fig. 1 - Setup of a tomographic system: a) X-ray source, b) sample, c) sample rotation axis, d) cone beam of the emitted radiation, e) flat panel detector, f) acquisition device, g) image reconstruction device.*



**Fig. 2 - Sinogramma.**

*Fig. 2 - Sinogram.*



**Fig. 3 - Tomogramma di una barretta in acciaio forata.**

*Fig. 3 - Tomogram of a drilled steel bar.*

(fig. 4), mentre la seconda dipende dal materiale in esame e dallo spessore dell'oggetto secondo la relazione:

$$(1) \quad I = I_0 e^{-\mu t}$$

Dove  $I$  è l'intensità della radiazione in uscita dall'oggetto,  $I_0$  l'intensità in ingresso,  $\mu$  il coefficiente di assorbimento, che dipende dallo spessore del materiale e dall'energia dei raggi X, e  $t$  lo spessore del materiale.

Dal punto di vista geometrico (fig. 4), il potere risolutivo ( $R_g$ ) di un sistema tomografico dipende dal diametro dello spot focale (DF) in corrispondenza della sorgente del cono di radiazione X e dalle distanze sorgente - detector (SD) e sorgente - oggetto (SO):

$$(2) \quad R_g = DF \cdot (SD - SO) / SO = DF \cdot (M - 1)$$

Avendo indicato con  $M = SD / SO$  il rapporto di ingrandimento.

Come mostrato dalla equazione 2, un alto potere risolutivo, cioè la possibilità di risolvere dettagli geometrici  $R_g$  di piccole dimensioni, si ottiene riducendo il diametro DF dello spot.

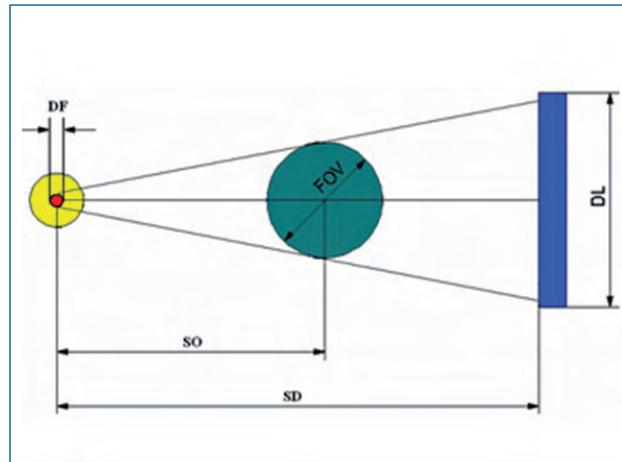
Nei sistemi nanofocus (DF < 1  $\mu\text{m}$ ) è possibile ottenere valori di  $R_g$  di qualche decimo di micron. Tuttavia, all'aumentare del potere risolutivo, si riducono fortemente le dimensioni dell'oggetto osservabile, come è riportato a grandi linee in figura 5.

La stazione tomografica rX, installata presso i laboratori del DIECI dell'Università di Messina (fig. 6), è costituita da una camera di misura schermata e da una postazione di lavoro computerizzata per effettuare le misure, il controllo e l'elaborazione software delle immagini in 2D e in 3D.

Il sistema di lavoro è a fuoco variabile nel campo di impiego microfocus - macrofocus (fig. 5), in quanto consente di variare il diametro dello spot focale da 250 a 800  $\mu\text{m}$ , al fine di privilegiare la risoluzione spaziale (tra 30 e 200  $\mu\text{m}$ ), la capacità di penetrazione in materiali ad elevato assorbimento (fino a 10 mm in caso di leghe ferrose) o le dimensioni dell'oggetto osservabile (diametro massimo 180 mm, altezza massima 250 mm).

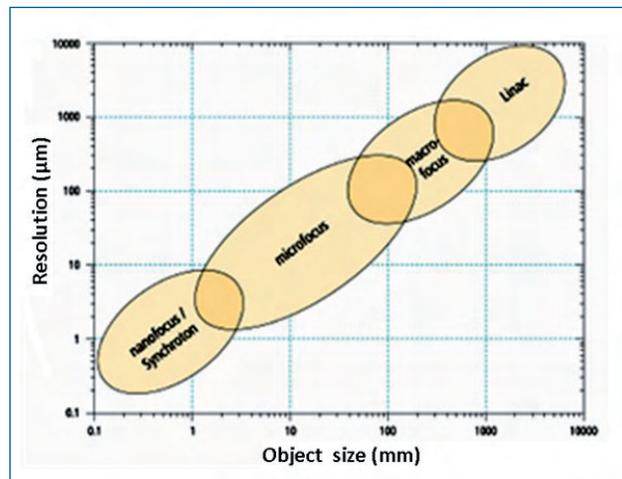
La generazione dei raggi X avviene con una tensione di accelerazione regolabile fino ad un massimo di 225 kV. Lo spettro del fascio emesso viene limitato, mediante filtri metallici (Al, Cu, Sn, Pb), in uno stretto intervallo di frequenza per evitare problemi connessi al rumore di fondo. Il fascio trasmesso attraverso il campione, posizionato all'interno della camera di misura (fig. 7), colpisce un rivelatore basato sulla proprietà che hanno alcuni cristalli di emettere fotoni di luce visibile in relazione all'intensità dei raggi X incidenti.

Sensori CCD convertono i fotoni in cariche elettriche, immagazzinate in un tempo detto di integrazione, e se necessario amplificate. Il rivelatore dei raggi X è costituito da un vettore bidimensionale di cristalli e sensori CCD, detto pannello piano. Il segnale elettrico, di tipo analogico, subisce una successiva conversione in digitale. Opportune correzioni software sono necessarie in quanto ciascun ele-



**Fig. 4 - Geometria di lavoro in un apparato tomografico.**

*Fig. 4 - Working geometry of a tomographic system.*



**Fig. 5 - Prestazioni dei sistemi tomografici: risoluzione e dimensione dell'oggetto misurabile.**

*Fig. 5 - Performance of tomographic systems: resolution and size of the object that can be measured.*



**Fig. 6 - Stazione tomografica rX.**

*Fig. 6 - Tomographic system.*

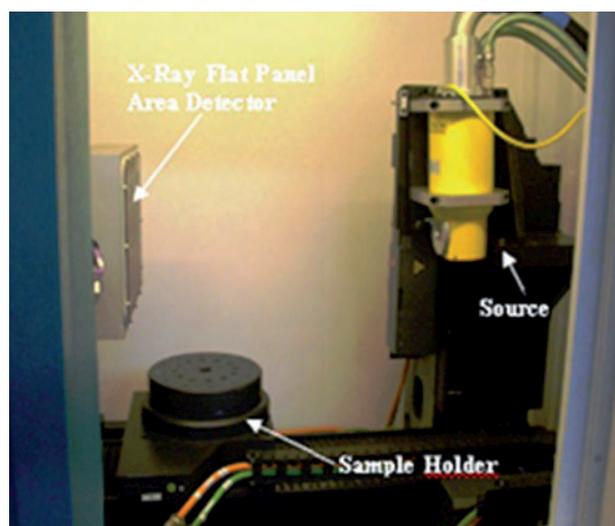
mento del rilevatore ha una sensibilità leggermente differente ed il segnale in uscita dal rilevatore non è in rapporto lineare con l'intensità del fascio trasmesso.

La scelta dei parametri operativi viene effettuata ottimizzando il tempo di scansione, la risoluzione spaziale ed il contrasto. Maggiori tempi di misura possono aumentare il contrasto e/o la risoluzione stessa, viceversa, basso contrasto con lo stesso tempo di scansione può aumentare la risoluzione.

L'incremento dell'energia dei raggi X consente una maggiore penetrazione nel materiale, ciò si traduce in una migliore risoluzione. Lo stesso effetto può essere ottenuto diminuendo lo spot focale, in quanto si ottiene, a parità di potenza, un incremento della densità di energia. Tuttavia la diminuzione dello spot focale riduce le dimensioni degli oggetti osservabili. Per il tomografo utilizzato la casa costruttrice ha fornito dei diagrammi tensione/corrente evidenziando delle aree di lavoro in cui è necessario operare in relazione ai diversi valori di focus.

### Misure termografiche

La termografia attiva ad infrarossi, come accennato nell'introduzione, si basa sulla misura radiometrica della distribuzione di temperatura generata sulla superficie dell'oggetto di prova a seguito del riscaldamento o raffreddamento prodotto da una sollecitazione termica, periodica o transitoria, esterna. Il termine "attiva" identifica un insieme di tecniche nelle quali, appunto, il riscaldamento e/o raffreddamento dell'oggetto di prova viene deliberatamente indotto attraverso una sorgente di eccitazione esterna. Tali tecniche si differenziano, quindi, da quelle cosiddette "passive", in cui l'equilibrio energetico non viene alterato intenzionalmente trasferendo energia termica al materiale. A differenza delle tecniche termografiche passive, la quali forniscono esclusivamente risultati di tipo qualitativo sulla presenza di un difetto, le tecniche attive consentono di ottenere, attraverso l'elaborazione delle immagini acquisite, anche risultati di tipo quantitativo sulla morfologia del difetto (defect shape extraction) e sulla sua localizzazione spaziale all'interno del materiale (defect depth detection). La stimolazione termica può essere ottenuta in diversi modi, ad esempio, mediante l'uso di lampade alogene, flash o getti d'aria riscaldata (metodi ottici) [10], oppure attraverso l'impiego di ultrasuoni (metodi acustici) [13]. Nella tecnica di eccitazione ad ultrasuoni, utilizzata nell'ambito di questo lavoro (fig. 8), un trasduttore piezoceramico accoppiato alla superficie dell'oggetto in esame genera onde acustiche (vibrazioni) ad alta frequenza che si propagano all'interno del materiale e sono convertite localmente in calore per effetto dei fenomeni dissipativi che hanno luogo in corrispondenza della discontinuità interna. Il difetto diventa quindi esso stesso una sorgente di calore, che viene rilevata radiometricamente dalla termocamera una volta propagatisi sulla superficie esterna. In contrasto con le tecniche di stimolazione ottiche, la tecnica di stimolazione ad ultrasuoni presenta il vantaggio di una maggiore selettività del difetto, che appare fortemente contrastato nell'immagine termica.



**Fig. 7 - Camera di misura.**

*Fig. 7 - Measurement chamber.*

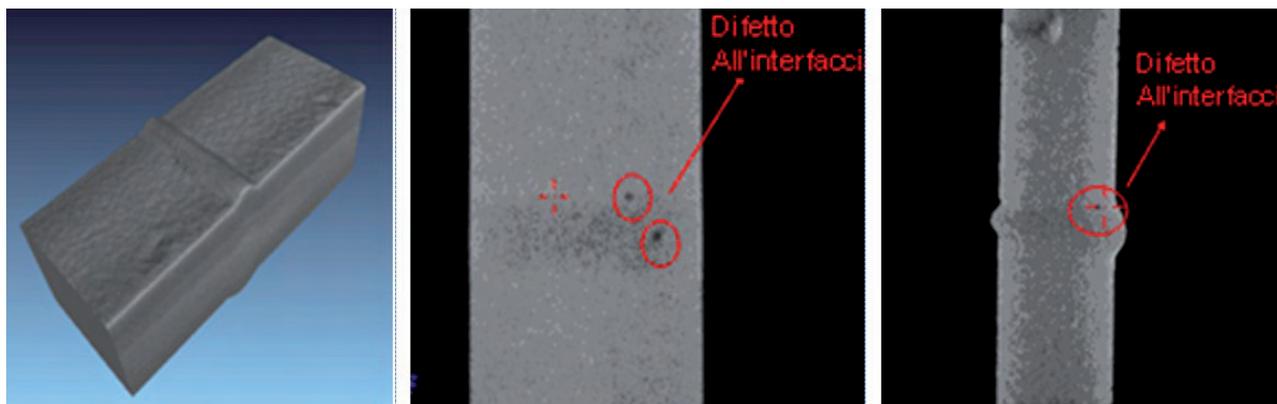


**Fig. 8 - Set up sperimentale utilizzato in laboratorio per le misure termografiche (termografia lock-in con eccitazione ad ultrasuoni).**

*Fig. 8 - Experimental set up test used for thermographic measurements (lock-in thermography with ultrasonic excitation).*

Il segnale di eccitazione è composto un'onda ultrasonora (segnale portante, con frequenza compresa tra 15 e 25 kHz) che viene modulata in ampiezza da un segnale a bassa frequenza (segnale di lock-in, con frequenza compresa tra 0.01 e 2 Hz). Il processo di modulazione periodica (lock-in) migliora sensibilmente la qualità delle immagini termiche e restituisce, attraverso l'elaborazione della sequenza di immagini nel dominio delle frequenze per mezzo di un'analisi di Fourier discreta, due sole immagini: quella di ampiezza e quella di fase.

Quest'ultima risulta relativamente insensibile alle disomogeneità superficiali ed alle variazioni di emissività, permettendo una migliore identificazione e caratterizzazione del difetto. In aggiunta, la variazione di fase è funzione della lunghezza di diffusione termica ( $\mu$ ), proporzionale alla profondità del difetto, che a sua volta dipende della frequenza di modulazione ( $f$ ) in base alla seguente relazione:



**Fig. 9 – Ricostruzione 3D e particolari di due sezioni di giunto saldato in cui sono presenti porosità.**

*Fig. 9 - 3D reconstruction and details of two sections of a welded joint with porosity.*

$$(3) \quad \mu = [\alpha / (\pi f)]^{1/2}$$

dove  $\alpha$  è la diffusività termica del materiale.

Un aspetto essenziale della tecnica lock-in è la corretta sincronizzazione temporale tra il segnale di eccitazione (lock-in) e quello di acquisizione mediante la termocamera. Nel setup sperimentale utilizzato, la sorgente di eccitazione è composta da un sonotrodo utilizzato per inviare il segnale ultrasonoro al pezzo in esame, alimentato da un generatore di ultrasuoni sincronizzato con la termocamera di acquisizione ed interfacciato con un amplificatore lock-in (fig. 8). L'acquisizione della radiazione emessa è effettuata mediante una termocamera ad alta risoluzione spaziale (640×512 pixel), dotata di focal plane array all'antimoniuro di indio. Il detettore opera nel campo spettrale MWIR (3 ÷ 5  $\mu\text{m}$ ) e presenta una risoluzione termica di circa 20 mK a temperatura ambiente. Il sistema di acquisizione dati è controllato da un personal computer che consente di variare il tempo di integrazione in un campo compreso tra 10  $\mu\text{s}$  e 5 ms, con frequenza di quadro fino a 100 Hz a piena risoluzione.

## RISULTATI SPERIMENTALI

### Rilievo di Difetti di Saldatura

I processi di saldatura per fusione danno luogo alla formazione di strutture di solidificazione nei giunti e di zone termicamente alterate nel metallo base, con conseguente deterioramento delle proprietà meccaniche. Particolarmente pericolosi ai fini dell'integrità strutturale in esercizio dei componenti saldati sono i macro e micro difetti geometrici, la cui eventuale presenza e posizione all'interno di un giunto è difficilmente prevedibile e rilevabile. La ricerca di difetti geometrici è di fondamentale importanza, in quanto spesso sono causa del cedimento strutturale del componente in condizioni di lavoro.

Un esempio applicativo della tomografia industriale è dato dalle immagini riportate in figura 9, relative ad un giunto ottenuto saldando di testa al fascio laser due lamiere d'acciaio al carbonio placcate per laminazione a

caldo con lega di Ni.

I difetti, al limite del potere risolutivo del sistema e non rilevabili con la tecnica termografica, si presentano con l'aspetto tipico delle porosità nei piani di sezione parallela e perpendicolare alla direzione di saldatura, sia all'interno del cordone che all'interfaccia tra la zona fusa e il metallo base. Nell'immagine d'insieme l'acciaio di base e la lega di placcatura sono distinguibili in quanto rappresentati con due diversi livelli di grigio.

### Studio di schiume metalliche

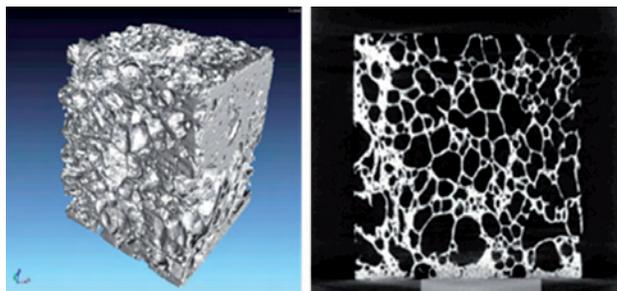
Nell'industria dei trasporti grande attenzione viene rivolta alla possibilità di realizzare componenti meccanici in grado di assorbire energia nei fenomeni d'impatto. Materiali altamente porosi come le schiume metalliche hanno trovato un crescente sviluppo per queste applicazioni poiché combinano le proprietà meccaniche e fisiche del metallo con le caratteristiche della struttura cellulare. Il comportamento a compressione delle schiume metalliche dipende strettamente dalla densità e dalle caratteristiche geometriche delle celle quali microstruttura, dimensioni forme e tipologie dei pori.

Numerosi studi hanno dimostrato che la struttura delle celle ha un effetto sostanziale sul comportamento a compressione in quanto, la quantità di energia assorbita, è direttamente correlata al modo con cui la struttura cellulare collassa.

Data la loro natura cellulare, la tecnica termografica non è applicabile allo studio delle schiume metalliche, mentre la tecnica tomografia risulta particolarmente utile per valutare forma e dimensioni delle celle.

In particolare, la tecnica tomografica consente di studiare l'evoluzione delle celle durante le fasi di compressione del materiale senza dover ricorrere al sezionamento dei campioni. In figura 10 è riportata la ricostruzione tridimensionale di un campione in schiuma metallica a celle chiuse e l'immagine di una sezione.

In particolare, al fine di garantire la sicurezza dei passeggeri in caso di urti, elementi tubolari in alluminio o in acciaio sono comunemente utilizzati come assorbitori di energia negli autoveicoli. Le schiume metalliche in alluminio o in



**Fig. 10 – Ricostruzione 3D e sezione di una schiuma in alluminio a celle chiuse.**

*Fig. 10 - 3D reconstruction and section of a closed-cell aluminum foam.*

lega di alluminio sono considerate un valido riempimento dei tubi per migliorarne il comportamento all'impatto. Come è noto, l'instaurarsi di un legame all'interfaccia tra la parete del tubo e la schiuma metallica incrementa l'energia assorbita durante la compressione.

La tomografia costituisce quindi un valido strumento di indagine per valutare lo stato delle interfacce senza ricorrere al sezionamento dei tubi. La figura 11 mostra alcune sezioni di un tubo in acciaio con parete sottile in cui sono evidenziati i problemi di aderenza tra la parete e la schiuma di riempimento.

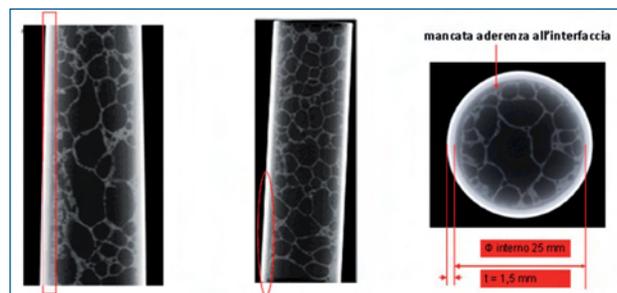
### Ricerca di difetti in provini e componenti industriali

Componenti industriali con geometria complessa possono essere prodotti per fusione in modo economico rispetto ad altre tecniche. Tuttavia, nel caso di metalli altamente reattivi e con elevato punto di fusione, la realizzazione di getti può comportare notevoli problemi quali incompletezza e formazione di cavità o di porosità interne, a causa della presenza di gas o della non completa penetrazione del metallo liquido nella forma.

Metodi di indagine come la termografia e la tomografia offrono la possibilità di effettuare in modo non distruttivo un'accurata indagine dimensionale del manufatto ed il rilievo di eventuali difetti. Nello specifico è stato considerato un collettore in ghisa per una turbina ad uso automobilistico, realizzato mediante fusione. In figura 12 si riporta un'immagine di fase di tale componente, ottenuta mediante la tecnica di termografia attiva ad ultrasuoni precedentemente descritta. Si osserva la presenza sulla superficie esterna di una zona più scura indicativa di un difetto all'interno del pezzo.

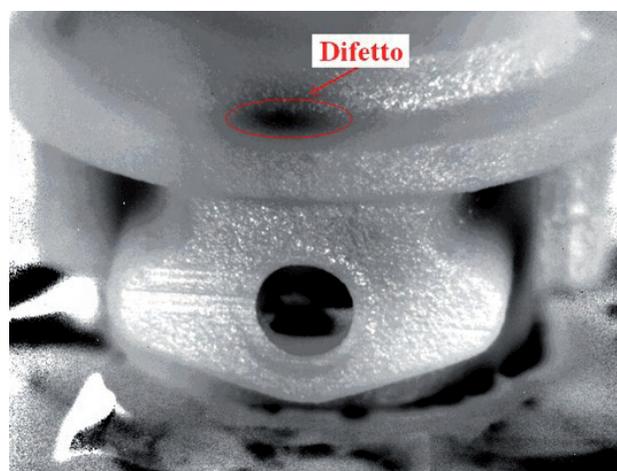
L'indagine termografica ha consentito di individuare in maniera accurata tale difetto. Per valutare la forma e le dimensioni del difetto, caratterizzato da una geometria irregolare, sono state effettuate sezioni tomografiche in corrispondenza di piani paralleli distanziati tra loro di 0.2 mm. In figura 13 sono mostrate cinque sezioni tomografiche in corrispondenza del difetto.

La presenza di difetti, come inclusioni di seconde fasi, può pregiudicare le proprietà di un componente meccanico. In figura 14, accanto all'immagine fotografica di un campione



**Fig. 11 – Sezioni di un tubo di acciaio riempito con schiuma in lega di alluminio. Le aree delimitate in rosso sono zone caratterizzate da un difetto di aderenza della schiuma.**

*Fig. 11 - Sections of a steel tube filled with an aluminum alloy foam. In the red marked areas there is a lack of adhesion between foam and tube wall.*



**Fig. 12 – Immagine termografica di un collettore per una turbina ad uso automobilistico (il cerchio in rosso evidenzia il difetto).**

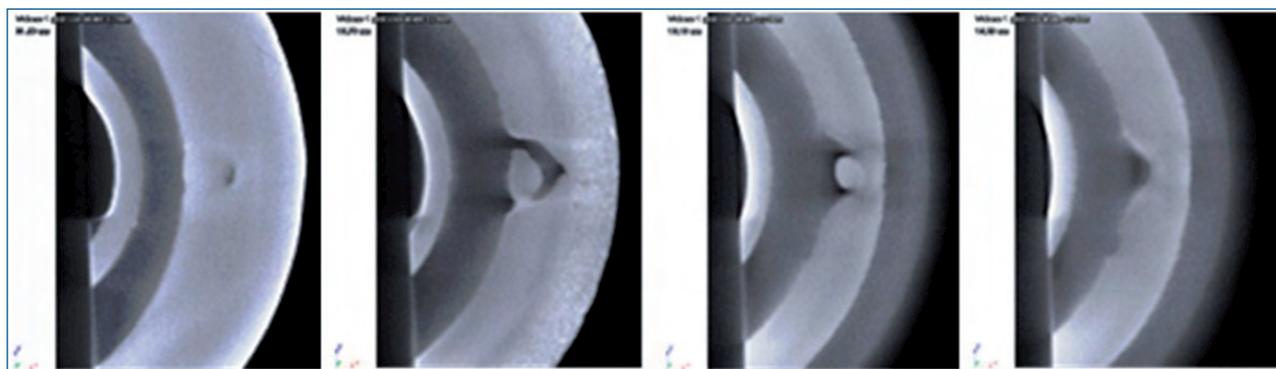
*Fig. 12 - Thermographic image of a collector for an automotive turbine (the red circle shows the defect).*

in ghisa per prova di trazione, si riportano a confronto i rilievi termografici e tomografici. Le due tecniche di indagine rivelano la presenza di numerosi difetti di piccole dimensioni. In particolare la tecnica tomografica consente di analizzare il difetto effettuando sezioni con piani longitudinali e trasversali evidenziandone sia la posizione spaziale che la morfologia (fig. 15).

### CONCLUSIONI

Tra i molteplici metodi per la visualizzazione e l'elaborazione di informazioni relative ad oggetti reali, l'uso di immagini risulta diretto e di facile applicazione, grazie allo sviluppo di tecniche quali la termografia attiva e la tomografia computerizzata.

Le indagini effettuate hanno evidenziato le potenzialità



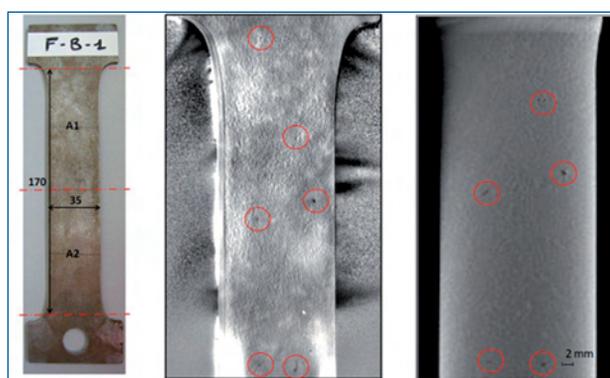
**Fig. 13 - Tomografia della sezione di un collettore per una turbina ad uso automobilistico in corrispondenza del difetto**

*Fig 13 - Tomographic sections of a collector for an automotive turbine in correspondence of the defect.*

delle due tecniche, mostrando interessanti prospettive nel settore della metrologia dimensionale e più in generale dei controlli non distruttivi.

La termografia attiva ad infrarossi è un metodo per immagini in grado di evidenziare in forma quantitativa la presenza di difetti sub-superficiali in oggetti metallici, con alcune limitazioni legate alla eventuale natura cellulare del materiale o alle dimensioni ed alla posizione del difetto.

In particolare l'impiego di un tomografo con diametro dello spot focale variabile ha permesso di ottimizzare la risoluzione spaziale e la profondità di penetrazione, in relazione alle dimensioni dell'oggetto in esame e a seconda delle caratteristiche di assorbimento dei raggi X da parte del materiale. La tomografia computerizzata rappresenta un ottimo strumento per la risoluzione di numerosi problemi in ambito industriale e in settori applicativi di interesse per la metallurgia, in quanto fornisce un'immagine 3D sufficientemente completa delle strutture interne non accessibili di un manufatto, operando come un metodo non distruttivo ed offrendo la possibilità di effettuare valutazioni quantitative accurate.



**Fig. 14 - Difetti in un provino di ghisa, da sinistra a destra: immagine fotografica, immagine termografica, sezione tomografica.**

*Fig. 14 - Defects in a cast iron sample for tensile test, from left to right: sample photographic image, thermographic image, tomographic section.*

## BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Miceli, R. Flish, R. Thierry, J. Hofmann, 13° Congresso AIPnD Paper 34, Roma, 15-17 ottobre 2009
- [2] A.V. Fadeev, K.V. Rudenko, V.F. Lukichev and A.A. Orlikovskii: Russian Microelectronics, Vol. 38 No. 2 (2009), p. 95
- [3] J. Luebbeheuesen, 13° Congresso AIPnD Paper 23, Roma, 15-17 ottobre 2009
- [4] M. Suzuki, T. Shinmura, K. Imura and M. Hirota: Advanced Powder Technology Vol. 19 (2008), p. 183
- [5] A. Flish, J. Wirth, R. Zanini, M. Breitenstein, A. Rudin, F. Wendt, F. Mnich, R. Golz: DGZIP-Proceedings BB 67-CD Paper 8, Berlin 15-17 March 199911
- [6] C. Meola and G.M. Carlomagno, "Recent advances in the use of infrared thermography", Meas. Sci. Technol., 15 (2004), pp. R27-R58
- [7] X.V. Maldague: Theory and practice of infrared technology for nondestructive testing, Wiley & Sons Inc, New York, 2001.
- [8] R. Montanini, "Quantitative determination of subsurface defects in a reference specimen made of Plexiglas by means of lock-in and pulse phase infrared thermography", Infrared Physics & Technology, Vol. 53, (2010) pp 363-371
- [9] C. Borsellino, V. Crupi, G. Epasto, F. Garesci, F. Giacobbe, E. Guglielmino, F. Mantineo, R. Montanini, A. Sili, "Impieghi della tomografia industriale a fuoco variabile in vari settori dell'ingegneria



**Fig. 15 - Individuazione del difetto in un provino in ghisa attraverso sezioni tomografiche effettuate su tre diverse viste.**

*Fig. 15 - Defects analysis in a cast iron sample through tomographic sections carried out at three different views.*

- meccanica", Atti del 1° Congresso del Coordinamento della Meccanica Italiana, Palermo 20-22 giugno 2010
- [10] F. Freni, F. Giacobbe, S. Missori, R. Montanini, A. Sili, "Messa a punto di tecniche termografiche per il rilievo di difetti di fusione in getti di titanio commercialmente puro", *La Metallurgia Italiana*, n. 11-12, nov.-dic. 2011, pp. 23-29
- [11] G. T. Herman: *Fundamentals of Computerized Tomography: Image Reconstruction from Projections* (2nd ed.), Springer (2009)
- [12] S. R. Deans: *The Radon Transform and Some of Its Applications*, New York: John Wiley & Sons (1983)
- [13] R. Montanini, F. Freni, "Correlation between vibrational mode shapes and viscoelastic heat generation in vibrothermography", *NDT & E Int.*, 58 (2013), pp. 43-48

## Applications in metallurgy of X-ray computed tomography with variable focal spot-size and infrared thermography

**Keywords:** Damage analysis - Non destructive testing - Steel - Cast iron - Aluminum and alloys.

Industrial X-ray tomography and active infrared thermography are very promising imaging techniques. Computed tomography (CT) is performed scanning samples through a X-ray beam (fig. 1); after the acquisition of the transmitted radiation (fig. 2), a suitable mathematical algorithm returns the scanned volume in digital form (fig. 3). Currently there is a wide range of CT equipments for industrial applications, ranging from linear accelerators [1], that cross steel walls with thicknesses up to 300 mm, to optical systems for the study of microelectronic components [2]. CT is used in the field of non destructive testing [3], to study porous materials such as metal foams [4] and in applications of reverse engineering [5]. Active infrared thermography, recognized as a valuable tool to identify cracks and other types [6], is based on the thermal transient generated by an external source [7]: defects and discontinuities modify the thermal flux induced inside the material, causing anomalies in the surface distribution of temperatures that are measured by an infrared camera [8]. In previous works CT [9] and active infrared thermography [10] applications have been experimented. This paper reports results of the two techniques in areas of interest for metallurgy.

The working geometry of a tomographic system is showed in fig. 4. The three-dimensional return of the object is obtained through algorithms [11] developed from the early studies of J. Radon [12].

The observable object size decreases strongly with the increasing of the resolving power, as outlined in figure 5. The tomographic system utilized (figures 6 and 7) works at an acceleration voltage up to a maximum of 225 kV, in the range microfocus-macrofocus, changing the spot size from 250 to 800  $\mu\text{m}$ , in order to give priority to spatial resolution (between 30 and 200  $\mu\text{m}$ ), penetration capacity in materials with high absorption (up to 10 mm in the case of ferrous alloys) or object under examination size (diameter 180 mm, height 250 mm).

Active infrared thermography performs radiometric measurements of the temperature distribution generated by halogen lamps, flash or jets of heated air (optical methods) [10], or ultrasounds (acoustic methods) [13]. In the ultrasonic technique experimented in this work (fig. 8), a piezo-ceramic transducer, coupled to the surface of the object under examination, generates acoustic waves (vibrations) at high frequency, that are locally converted into heat by dissipative phenomena at internal discontinuities. The excitation signal consists of an ultrasonic wave (carrier signal, with a frequency ranging between 15 and 25 kHz), modulated in amplitude by a low frequency signal (signal of lock-in, with a frequency between 0.01 and 2 Hz). The correct time synchronization between the excitation and the acquire signal is an essential aspect of the lock-in technology. The emitted radiation acquisition is performed by means of an infrared camera with high spatial resolution (640  $\times$  512 pixels), equipped with a focal plane array of indium antimonide. The detector operates in the spectral range MWIR (3 to 5  $\mu\text{m}$ ) and has a temperature resolution of about 20 mK at room temperature. The data acquisition system works at an integration time in the range between 10 ms and 5 ms, with a frame frequency up to 100 Hz at full resolution.

The images in figure 9 give an application example of CT: they show a joint, butt welded by laser beam, between two carbon steel plates clad by hot rolling with a Ni alloy. The defects, at the resolving power limit of the system and not detectable with thermographic technique, have the typical aspect of porosity.

Due to their cellular nature, thermographic technique is not applicable to the study of metal foams, while CT is particularly useful to evaluate shape and size of cells. Figure 10 shows the three-dimensional reconstruction of an aluminum alloy foam with closed cells and the image of a section. The study of cells evolution during compression can be performed by tomography without having to cut samples. Figure 11 shows some sections of a steel tube filled with an aluminum alloy foam: adhesion problems between wall and foam filler are highlighted.

Thermography and tomography offer the possibility to perform dimensional investigation of industrial products and defects monitoring. Specifically, it was considered a cast iron collector for an automotive turbine produced by casting. Figure 12 shows a phase image of this component obtained by the ultrasonic active thermography: the presence of a darker area is indicative of an internal defect. To assess shape and size of the defect, tomographic sections at parallel planes spaced apart by 0.2 mm are considered (fig. 13).

In Figure 14, close to the photographic image of a cast iron sample for tensile test, thermographic and tomographic surveys are reported for comparison. The two techniques show defects of small sizes. In particular, CT allows to analyze defects by means of longitudinal and transverse sections and identify both spatial position and morphology (figs. 14 and 15).